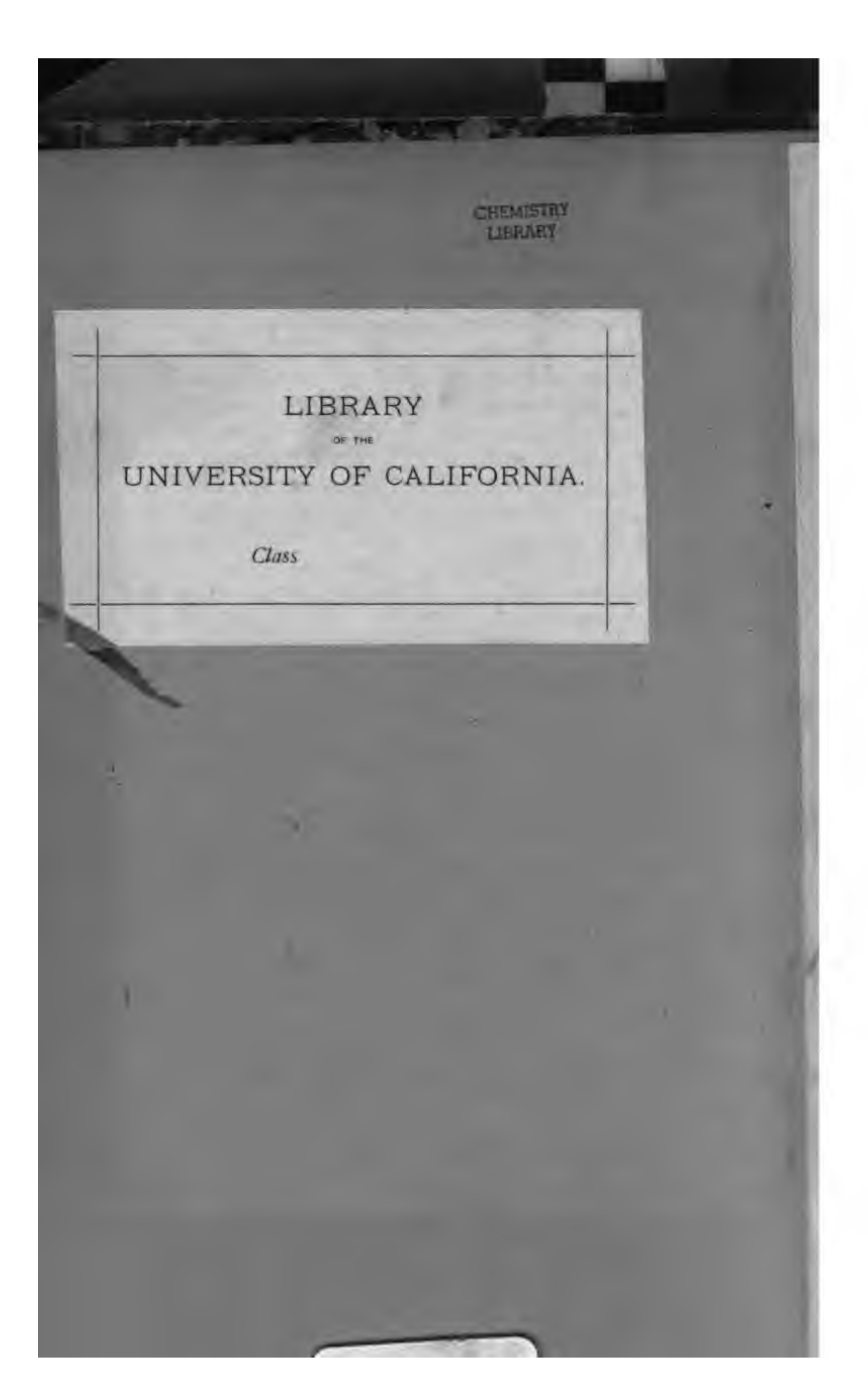

UC-NRLF
B 3 959 078



CHEMISTRY
LIBRARY
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Class









Band 32. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 28. August 1902. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.

Inhalt.

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Litteraturübersicht und der Bücherschau.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

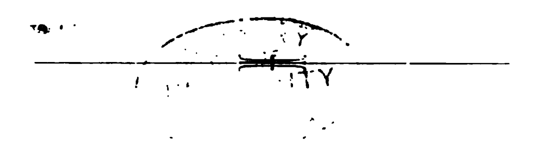
Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Zweiunddreissigster Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1902.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. August 1902.

Heft 2.

Ausgegeben am 15. September 1902.

Heft 3.

Ausgegeben am 23. Oktober 1902.

Heft 4.

Ausgegeben am 30. Oktober 1902.

Litteraturübersicht.

Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System von Mendelejeff.

Von

BOHUSLAV BRAUNER.[1]

Es war ursprünglich meine Absicht, die vorliegende Abhandlung erst als eine Art Schlufsstein meiner Arbeiten über die Chemie der seltenen Erden, die ich im Jahre 1878 in BUNSEN's Laboratorium begonnen habe, zu veröffentlichen. Sie enthält einige theoretische Schlüsse, zu denen ich teilweise auf Grund meiner eigenen Arbeiten über diesen Gegenstand gekommen bin. Ich durfte jedoch die Publikation derselben nicht mehr aufschieben, da knapp vor Ende des Jahres 1901 STEELE[2] auf Grund rein theoretischer Erwägungen Ansichten über denselben Gegenstand ausgesprochen hat, die teilweise mit den meinigen übereinstimmen, zum Teile aber von denselben wesentlich verschieden sind.

Eine, ebenfalls von der meinigen verschiedene Ansicht hat später auch BILTZ[3] ausgesprochen, offenbar ohne zu wissen, dafs dieselbe sich mit der vor vielen Jahren schon von RETGERS[4] ausgesprochenen Ansicht über die Stellung der seltenen Erdelemente im periodischen System vollständig deckt. Ich werde auf diesen Punkt noch weiter unten zurückkommen.

Im Jahre 1878 stellte ich mir die Aufgabe, „die Elemente der seltenen Erden mit Rücksicht auf ihre Stellung im periodischen

[1] Vortrag, gehalten in der chemischen Sektion der XI. Versammlung russischer Naturforscher und Ärzte am 3. Januar 1902. Aus dem Russischen übersetzt und für diese Zeitschrift bedeutend erweitert vom Verfasser.

[2] STEELE, *Chem. News* 84 (1901), 245.

[3] BILTZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 562.

[4] RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 651.

System zu studieren und Thatsachen zur Ermittelung der definitiven Stellung derselben im System aufzufinden".[5]

Als ich mit den Untersuchungen in Roscoe's Laboratorium beschäftigt war, erschien eine Reihe von Abhandlungen der, wie sich später ergab, um die Weiterentwickelung und die Bestätigung der Richtigkeit des periodischen Systems hochverdienten Gegner desselben, Nilson und Pettersson.[6]

Nach ihrer Ansicht müsse das periodische System, „welches kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen (1880) Kenntnisse der Elemente angesehen werden kann", wesentlich modifiziert werden aus folgenden Gründen:

1. Findet das dreiwertige Beryllium Be = 13.6 keinen Platz im periodischen System.

2. Paſst das Tellur mit dem Atomgewicht Te = 128 nicht in dasselbe.

3. Dasselbe gilt vom fünfwertigen Bor.

4. Für die Elemente der seltenen Erden, „deren Zahl schon heute (d. i. 1880) eine so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch gröſser werden wird, sind die Schwierigkeiten schon jetzt groſs, ja unüberwindlich, wenn es gilt, eine Stelle für dieselben im System zu finden".

Was das Beryllium anbelangt, gehörte ich in den Jahren 1878 und 1880 zu den wenigen Chemikern, welche die Ansicht verteidigten, daſs dieses Element gerade auf Grund seiner Eigenschaften das dem periodischen System entsprechende Atomgewicht Be = 9.1 besitzt.[7]

Was das Tellur anbelangt, so fand ich,[8] daſs sein Atomgewicht höher ist als es das periodische Gesetz voraussetzt. Die von mir gefundene Zahl Te = 127.7 (im Vakuum) wurde durch alle späteren Untersuchungen bestätigt.

Mein erster Versuch (vergl. Anm. 9), die Elemente der seltenen Erden im System unterzubringen, hat sich als unrichtig erwiesen und erst 19 Jahre später (1898) kam ich zu der weiter unten entwickelten, als einzig möglichen Ansicht, daſs mehrere Elemente der seltenen Erden auf einer Stelle des Systems in der IV. Gruppe, 8. Reihe, untergebracht werden müssen.

---

[5] Siehe Anmerkung 8.

[6] Nilson und Pettersson, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13** (1880), 1430. 1439. 1451 und 1459.

[7] Brauner, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 872 und **14** (1881), 53.

[8] Brauner, *Monatshefte f. Chem.* **10** (1889), 411—457.

In meiner ersten gröfseren Abhandlung über die Chemie der seltenen Erden[9] habe ich auf die Wichtigkeit des Studiums der höheren Oxyde der seltenen Erdelemente hingewiesen. Bald erkannte ich, dafs den Schlüssel zum Verständnis dieser Elemente das Cer und das Didym bildet. Es wurde darauf hingewiesen, dafs zwar die allen seltenen Erdelementen gemeinsame Hauptform RX_3 ist, dafs aber beim Cer eine zweite nicht minder wichtige Verbindungsform RX_4 besteht. Es ist dies keineswegs die Form eines unwesentlichen Hyperoxyds, wie man bisher meistens anzunehmen pflegte, sondern das Oxyd CeO_2 oder besser Ce_2O_4 ist ein Oxyd des Wassertypus, welches sich durch seine Reaktionen an die Superoxyde anschliefst, aber doch als ein unechtes Superoxyd, oder wie SCHÖNBEIN es nannte, ein Ozonid angesehen werden mufs. Dafs $Ce^{IV}X_4$ eine wirkliche Valenzform ist, wurde von mir durch die Darstellung des Tetrafluorids CeF_4 und seines Kaliumdoppelsalzes nachgewiesen und auch die Darstellung der Doppelsalze des Certetrachlorids durch KOPPEL[10] bildet eine willkommene Bestätigung der Tetravalenz des Ceriums.

Im Jahre 1885 bestimmte ich[11] das Atomgewicht des Ceriums, für welches damals zwischen 137 und 141.6 schwankende Zahlen vorlagen und fand die Zahl Ce = 140.2, welche von MENDELEJEFF auf Grund seines periodischen Systems für dieses Element vorhergesagt wurde. Im Jahre 1897 wurde die Richtigkeit dieser Zahl von WYROUBOFF und VERNEUIL[12] geleugnet, da dieselben eine kleinere Zahl fanden. Ich will hier nicht näher auf die Rückkehr WYROUBOFF's zu der veralteten Ansicht, dafs das Cerium ebenso wie die übrigen Elemente der seltenen Erden zweiwertig ist, eingehen, während er das Beryllium für dreiwertig hält, trotz allem, was durch meine energische Polemik gegen NILSON und PETTERSSON aus den Jahren 1878 und 1881 veranlafst (s. Anm. 7), über dieses Element gefunden wurde. Nur nebenbei sei erwähnt, dafs Herr WYROUBOFF die DULONG-PETIT'sche Regel schlecht behandelt. Für die Ausnahmen wird dieselbe von ihm als geltend angenommen, wogegen sie dort verworfen wird, wo sie ihre normale Gültigkeit besitzt. Werden die von WYROUBOFF und VERNEUIL erhaltenen Zahlen auf das drei- und vierwertige Cerium umgerechnet, so erhält man

[9] BRAUNER, *Monatshefte f. Chem.* 3 (1881—82), 1—60, siehe auch das Tageblatt der Salzburger Naturforscherversammlung aus dem Jahre 1881.

[10] KOPPEL, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 305.

[11] BRAUNER, *Monatsh.* 6, 785.

[12] WYROUBOFF und VERNEUIL, *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 679.

als Mittel von zwischen 138.74 und 139.74 schwankenden Zahlen das Atomgewicht Ce = 139.05, während CLARKE[13] ebenfalls für O = 16 die Zahl Ce = 139.35 berechnet.

In den letzten Jahren wurden von mir und meinen Schülern zwei sehr eingehende Arbeiten über die Revision der Atomgewichte des Lanthans und des Cers ausgeführt.

Was das Atomgewicht des Lanthans anbelangt, so fand ich gemeinschaftlich mit H. PAVLICEK, daſs man bei der Ausführung der Atomgewichtsbestimmung durch Synthese des Sulfats stets neben dem normalen Sulfat etwas saures Sulfat erhält, und als diese Erscheinung auch bei den anderen seltenen Erden studiert wurde, fand man, daſs alle Atomgewichtsbestimmungen der Elemente der seltenen Erden, welche im Laufe des neunzehnten Jahrhunderts mittels der Sulfatmethode ausgeführt wurden, mit diesem Fehler, der mit abnehmender Basizität der Erde abnimmt, behaftet sind. Als nun die mit Hilfe einer volumetrisch-kolorimetrischen Methode ermittelte Korrektion auf das erhaltene rohe Lanthansulfat appliziert wurde, wurde das richtige Atomgewicht La = 139.04 erhalten, welche fast identisch ist mit dem von WYROUBOFF und VERNEUIL gefundenen Atomgewicht des Ceriums.

Es schien mir jedoch sehr unwahrscheinlich, daſs das Cer und das Lanthan das gleiche Atomgewicht besitzen würden. Auch der definitiven Lösung dieser Frage wurde eine eingehende Untersuchung, welche mehrere Jahre in Anspruch nahm und an welcher sich neben mir H. BATĚK beteiligte, gewidmet. In dieser Arbeit, deren Resultate eben zum Druck vorbereitet werden, fanden wir zahlreiche Quellen von Fehlern, welche WYROUBOFF und VERNEUIL begangen haben und auf Grund von nach zwei verschiedenen fehlerfreien Methoden ausgeführten Versuchsreihen wurde die Richtigkeit meiner alten Zahl Ce = 140.2 auf das vollste bestätigt.

Durch meine über das Didym zu Anfang der achtziger Jahre ausgeführten Untersuchungen ist es mir nicht gelungen, das Problem des Didyms vollständig zu lösen. Im Jahre 1881 teilte mir Professor MENDELEJEFF mit, daſs es ihm durch wiederholte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate des Lanthans und Didyms gelungen ist, die Komplexität des Didyms zu erkennen, und zu eben derselben Zeit gelang es auch mir durch Kombination verschiedener

---

[13] CLARKE, American Atomic Weight Commission Report for 1897.

Fraktionierungsmethoden das alte Didym zu zerlegen.[14] Ich erhielt aus demselben zunächst das Samarium mit dem Atomgewicht 150.7 und bemerkte mit Rücksicht auf diese etwas hohe Zahl (MARIGNAC fand Sm = 148): „so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs hier noch ein Gemisch mit einer zweiten Erde von höherem Atomgewicht vorliegt". Wir wissen jetzt, dafs dieses Element mit dem höheren Atomgewicht das von DEMARÇAY entdeckte Europium ist und dafs das Atomgewicht des reinen Samariums etwa 148 beträgt. Ferner fand ich, dafs „in den am wenigsten basischen Fraktionen des Didyms aus dem Cerit die drei Linien im Absorptionsspektrum, nämlich $\lambda = 482.5$, 475.8 und 469.1 merklich geschwächt erscheinen", d. h. dafs aus demselben das jetzige Praseodym herausfraktioniert worden ist. Die vollständige Zerlegung des Didyms gelang erst im Jahre 1885 AUER VON WELSBACH durch Anwendung der MENDELEJEFF'schen Methode, d. i. der Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate auf das Gemisch des Lanthans mit dem alten Didym. Das theoretische Resultat dieser Arbeit, der wir die Entdeckung des Praseodyms und Neodyms verdanken, läfst sich, abgesehen von der nicht ganz richtigen Darstellung der Absorptionsspektra und den unbrauchbaren Zeichnungen der Funkenspektra der genannten Elemente (es ist sehr zu bedauern, dafs die schönen, mit Ausschlufs der Luftlinien gezeichneten Funkenspektra mehrerer Elemente der seltenen Erden auf eine ganz willkürliche Skala, nicht aber auf Wellenlängen bezogen sind!) kurz wie folgt zusammenfassen:

Nach AUER:	Nd	Pr
Atomgewicht:	140.8	143.6
Niedere Oxyde:	Nd_2O_3	Pr_2O_3
Höhere Oxyde:	—	Pr_4O_7.

Durch Wiederholung der AUER'schen Arbeit fand ich dagegen:[15]

Nach BRAUNER:	Nd	Pr	
Atomgewicht:	143.8	140.94	
Niedere Oxyde:	Nd_2O_3	Pr_2O_3	Verbindungen beider: Pr_4O_7
Höhere Oxyde:	Nd_2O_4	Pr_2O_4	u. $Pr_{10}O_{18}$ = a) Pr_2O_3. b) Pr_2O_4
Superoxyde:	Nd_2O_5	Pr_2O_5.	

[14] BRAUNER, Anzeiger der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien 1882, S. 184.

[15] Meine erste Arbeit über diesen Gegenstand wurde am 17. März 1898 der Chemical Society of London mitgeteilt, siehe *Proc. Chem. Soc.* 1898, Nr. 70.

Ich komme nun zur Behandlung der Frage, behufs deren Lösung alle zitierten Arbeiten in den letzten 24 Jahren von mir vorgenommen worden sind: Welche Stellung nehmen die Elemente der seltenen Erden im periodischen System von Mendelejeff ein?

Ich will hier alle möglichen Antworten auf diese Frage in Erwägung ziehen.

1. Erste Ansicht: Alle Elemente der seltenen Erden sind dreiwertig und stehen in der dritten Gruppe des periodischen Systems.

Für die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan kann man mit Sicherheit annehmen, dafs sie in der dritten Gruppe des Systems stehen. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dafs das Ytterbium hierher gehört, da die höheren Glieder der einzelnen Unterabteilungen einer Gruppe (Glieder paarer und unpaarer Reihen), im allgemeinen positiver oder basischer sind als die niederen Glieder (so ist z. B. das Tantal positiver als das Niob), während das Ytterbium weit weniger basisch ist als das Lanthan, das positivste aller Elemente der seltenen Erden.

Ferner pafst das Ytterbium dem Molekularvolum seines Oxyds nach nicht in diese Gruppe:

	Sc	Y	La	Yb
Atomgewicht:	44	89	139	173
Molekularvolum des R_2O_3:	35	45	50	43.

Das in maximo vierwertige Cerium pafst nicht in die dritte Gruppe, sondern gehört der vierten Gruppe an und bildet einen Übergang vom Titan und Zirkonium zum Thorium, wie auch aus dem Molekularvolum der Oxyde zu ersehen ist:

	Ti	Zr	Ce	Th
Atomgewicht:	48	90	140	233
Molekularvolum des R_2O_4:	35	45	50	54.

Ich fand in der letzten Zeit, dafs das Thorium ein Gemisch von mindestens zwei Elementen ist, von denen eines das wahre Thorium mit dem Atomgewicht Th = 233 ist, während ich bei dem zweiten Element bis jetzt zum Atomgewicht $R^{IV} = 220—224$ gelangt bin. Es ist jedoch nicht unmöglich, dafs seine Hauptverbindungsform nicht RX_4, sondern RX_3 oder RX_5 ist und dann würde des Dreifache oder das Fünffache seines Wasserstoffäquivalentes $R' = 55—56$ sein wahres Atomgewicht repräsentieren.

Ich komme jetzt zum Praseodym und Neodym. Da diese beiden Elemente mit ihren Verbindungsformen RX_3 in die dritte Gruppe

nicht eingereiht werden können, so wurde von MENDELEJEFF selbst in seiner berühmten Faradaylektüre die Hypothese ausgesprochen, dafs die Form ihrer Salze nicht RX_3, sondern entweder RX_4 oder RX_5 sei, d. i. dafs nicht das Dreifache, sondern das Vier- oder Fünffache des H-Äquivalentes ihr wahres Atomgewicht vorstellt.

Um diese Frage zu lösen, ermittelte ich das Molekulargewicht des Praseodymchlorids nach der ebuliskopischen Methode[16] und fand, dafs es der Formel $PrCl_3$ entspricht. Später fand MATIGNON[17] auf demselben Wege, dafs auch das Neodymchlorid $NdCl_3$ ist.

Den zweiten Beweis dafür, dafs die Hauptform der besser bekannten Elemente der Elemente der seltenen Erden RX_3 ist, bildet der zuerst an den von mir dargestellten Präparaten vom Krystallographen Prof. VRBA im Jahre 1898 gemachte Befund, dafs die Oktohydrate ihrer Sulfate mit den entsprechenden Salzen anderer dreiwertigen seltenen Erdelemente isomorph sind.

Der dritte Beweis für die Dreiwertigkeit der Elemente der seltenen Erden ist etwas kompliziert, aber nicht weniger überzeugend. Nach MENDELEJEFF besitzt das orangefarbene Sulfat des Ceriums die Formel $Ce_2(SO_4)_3.Ce_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$, wie auch von mir ausgeführte analytische und synthetische Versuche[18] bestätigt haben.

---

[16] BRAUNER, *Proc. Chem. Soc.* **1901**, S. 65.

[17] MATIGNON, *Compt. rend.* **133** (1901), 289. Es sei mir erlaubt, eine Übersicht sämtlicher physikalisch-chemischer Daten zu geben, die wir besitzen, um aus denselben auf die wahren Atomgewichte der Elemente der seltenen Erden schliefsen zu können.

A) Gesetz von DULONG-PETIT. Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Ceriums durch MENDELEJEFF, des Ceriums und Lanthans durch HILLEBRAND, an welche sich die Bestimmung der spezifischen Wärme des alten Didyms, also einer Legierung von 1 Teil Praseodym mit etwa 2—3 Teilen Neodym durch HILLEBRAND anschliefst.

B) Gesetz von RAOULT — VAN'T HOFF — AVOGADRO. Ermittelung des Molekulargewichtes nach der ebuliskopischen Methode und zwar des $CeCl_3$ durch MUTHMANN, des $PrCl_3$ durch BRAUNER und des $NdCl_3$ durch MATIGNON, aus welchen indirekt auf die Atomgewichte geschlossen werden kann. Über die Atomgewichte der übrigen Elemente der seltenen Erden läfst sich nur auf Grund von Analogien schliessen, von denen einige neuere weiter angeführt werden. Schlüsse aus der Stellung im periodischen System lassen sich nur in Bezug auf das Scandium und Yttrium ziehen; bei den übrigen Elementen, für welche physikalisch-chemische Daten fehlen, lassen sich Schlüsse der letztgenannten Art nicht ziehen, da sie eine gewissermafsen abnormale Stellung im System einnehmen, welche erst ermittelt werden soll.

[18] BRAUNER, *Chem. News* **1895**, 283. Die genaue Zahl der Wassermoleküle ist aber noch zweifelhaft. Herr MUTHMANN hat bei der Wiederholung dieser

Es wurde ferner von mir teils in der zitierten, teils in einer noch nicht veröffentlichten, gemeinschaftlich mit Herrn PICEK ausgeführten Arbeit gezeigt, dafs das Cerosulfat in dem MENDELEJEFF'schen Doppelsalz durch andere Sulfate der seltenen Erden wie $La_2(SO_4)_3$, $Nd_2(SO_4)_3$ und $Pr_2(SO_4)_3$ vertreten werden kann. Da aber die Sulfate des Ce und La die Formel $R_2(SO_4)_3$ besitzen, so besitzen dieselbe auch die Sulfate von Pr und Nd.

Den vierten Beweis für die Form RX_3 der seltenen Erden bildet ebenfalls der von mir gemachte Befund, dafs die Zahlen, welche die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Normalschwefelsäure, ferner auch die Löslichkeit in einer Ammoniumoxalatlösung darstellen, bei den dreiwertigen Erden von ein und derselben Ordnung sind, während die dem Thorium mit der Hauptform RX_4 entsprechende Löslichkeit Zahlen einer ganz anderen Ordnung zeigt.

Den fünften Beweis bildet der in meinem Laboratorium in Gemeinschaft mit H. PICEK gemachte Befund, dafs nicht nur das hier unzweifelhaft dreiwertige Cerium, wie 1890 von WYROUBOFF[19] gefunden wurde, sondern auch die übrigen seltenen Erdelemente, speziell La, Nd, Pr, Sm und Y, sauere Sulfate von der gemeinschaftlichen Formel $R_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ bilden.[20]

Diese Gründe führen uns zu der Annahme, dafs die normale Form der bekannteren Elemente der seltenen Erden RX_3 ist.

2. Die zweite Ansicht, mit welcher wir uns beschäftigen werden, nachdem wir schon oben gesehen haben, dafs nicht alle Elemente der seltenen Erden in die dritte Gruppe des periodischen Systems eingereiht werden können, ein Schlufs, der sich auch aus dem noch weiter zu erörternden Umstande ergiebt, dafs aufser dem

---

Versuche mit STÜTZEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1763) meine Arbeit einfach ignoriert.

[19] WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 275.

[20] Da Herr MATIGNON (*Compt. rend.* **134**, 657) vor kurzem die saueren Sulfate des Praseodyms und Neodyms beschrieben hat, so sei es mir erlaubt darauf hinzuweisen, dafs ich die Existenz der saueren Sulfate von La, Pr und Nd zum erstenmal im Jahre 1901 (*Proc. Chem. Soc.* vom 21. März 1901 S. 63 bis 66) angekündigt habe, während über die Existenz der reinen Salze mehrerer seltenen Erden am 3. Januar 1902 in St. Petersburg von mir referiert wurde. Ich hoffe hiermit die Unabhängigkeit meiner Entdeckung gewahrt zu haben. Über die Entstehung der neuen basischen Sulfate: $La_2O_3.SO_3$ und $Pr_2O_3.SO_3$ beim anhaltenden, nicht zu starken Glühen ihrer normalen Sulfate habe ich in einer bei der Chemical Society am 24. Februar 1902 angelangten Mitteilung referiert, was ich mit Rücksicht darauf bemerke, dafs H. MATIGNON in der obigen Arbeit die gleichen Salze des Praseodyms und Neodyms beschrieben hat.

schon erwähnten Cerium einige unter ihnen Oxyde des Wassertypus bilden, die einer höheren Verbindungsform als RX_3, nämlich der Form RX_4 entsprechen, d. h. dafs sie auch vierwertig auftreten, ist die, dafs die seltenen Erdelemente diejenigen Stellen im System einnehmen, welche ihnen nach der Folgeordnung ihrer Atomgewichtszahlen zukommen.

Diese Ansicht habe ich im Jahre 1881 ausgesprochen und später wurde dieselbe auch von CROOKES[21] angenommen. Wenn ich richtig verstehe, kommt das OSTWALD'sche[22] „La 138 u. s. w. —“ auf dasselbe hinaus. So wäre die achte Horizontalreihe:

Gruppe:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho
Atomgewicht:	132.9	137.4	139.0	140.2	141	143.8	148	150	156	163	165
Oxyde:	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3

Ein ähnlicher Fall wiederholt sich in der vierten Reihe:

Gruppe:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Oxyde:	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3	R_2O_3
Grenzformen:	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7	R_2O_6	R_2O_4	R_2O_4	R_2O_3[23]

Es besteht demnach zwischen den Elementen der achten Reihe, welche vom Lanthan (III. Gruppe) angefangen, sämtlich Sesquioxyde oder Trioxyde[24] bilden und den Elementen der vierten Reihe,

---

[21] CROOKES, *Proc. Roy. Soc.* **63** (1898), 408.

[22] OSTWALD, Grundlinien, S. 771 (1900) und Grundrifs, S. 45 (1899).

[23] Die Existenz einer dem Anhydrid Cu_2O_3 oder dem dreiwertigen Kupfer entsprechenden sogenannten Kupfersäure oder des Kupfertrioxyds war bis jetzt sehr zweifelhaft, aber durch die in meinem Laboratorium von Dr. KUŽMA ausgeführten Untersuchungen, welche zur Entdeckung komplexer Salze der Kupfersäure führten, ist die Existenz des — gleich dem Golde — in maximo dreiwertigen Kupfers sichergestellt.

[24] Ich gebrauche nur ungerne den veralteten Namen Sesquioxyd und möchte vorschlagen, die der dreiwertigen Verbindungsform RX_3 entsprechenden Oxyde R_2O_3 als Trioxyde, die der vierwertigen Verbindungsform RX_4 entsprechenden Oxyde R_2O_4 als Tetroxyde zu bezeichnen.

Es wären also La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3 Trioxyde des Lanthans, Cers und Praseodyms, aber Ce_2O_4, Pr_2O_4 Tetroxyde. Es ist zu bedauern, dafs der längst von WISLICENUS gemachte Vorschlag die Oxyde:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7	R_2O_8
oder		II		IV		VI		VIII
		RO		RO_2		RO_3		RO_4

welche vom Scandium (III. Gruppe) angefangen, auch Trioxyde bilden, eine gewisse Analogie, die aber nur partiell ist. Denn die Elemente der vierten Reihe bilden neben den Trioxyden, vom Titan angefangen, noch Oxyde von höheren Grenzformen, wie aus der letzten Zeile der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist.

Es entsteht nun die Frage: Besitzen die seltenen Erdelemente auch analoge Grenzformen? und: Welche sind die Grenzformen dieser Elemente?

Diese Fragen liefsen sich bisher aus zwei Gründen nicht klar beantworten.

Erstens verwechseln die Chemiker immer meist noch die zwei Klassen der Superoxyde mit einander auf Grund der Thatsache, dafs beide Arten aus Jodwasserstoffsäure Jod freimachen. Und doch mufs man die unechten Superoxyde des Wassertypus, die Ozonide nach SCHÖNBEIN, aus deren Zusammensetzung auf die Valenzform geschlossen werden darf, scharf unterscheiden von den echten Superoxyden des Hydroperoxydtypus, den Antozoniden nach SCHÖNBEIN, deren Verbindungsformen den Übergrenzformen entsprechen. Letztere enthalten eine oder mehrere zweiwertige Gruppen O_2, oder nach PICCINI einwertigen Sauerstoff, und ihre Zusammensetzung läfst nicht direkte Schlüsse in Bezug auf die Valenz ziehen.

Zweitens liegt infolge des Umstandes, dafs der gesagte Unterschied zwischen den beiden Klassen von Superoxyden verwischt wurde, gerade für die Ozonide der seltenen Erden ein sehr mangelhaftes Untersuchungsmaterial vor und es mufs auf seine, mit nicht geringen Schwierigkeiten verbundene weitere Beschaffung die Aufmerksamkeit der Chemiker gerichtet werden.

Das Cerium bildet wie alle übrigen Erdelemente Salze des Oxyds Ce_2O_3, welches aber selbst nicht bekannt ist und merkwürdigerweise ist das Sulfatoktohydrat nicht isomorph mit den typischen Oktohydraten der übrigen seltenen Erden. Das höhere Oxyd Ce_2O_4 ist oft fälschlich „Cersuperoxyd“ genannt worden, es ist aber ein Ozonid, ein Oxyd des Wassertypus und da ihm, wie

---

als Monoxyd, Dioxyd, Trioxyd, Tetroxyd, Pentoxyd, Hexaoxyd, Heptoxyd, Octoxyd zu bezeichnen, sich nicht eingebürgert hat und man heute B_2O_3 als Bortrioxyd aber auch CrO_3 als Chromtrioxyd bezeichnet. Einen anderen von den Züricher Chemikern gemachten Vorschlag: K_2O als Kali*a*oxyd, CaO als Calci*e*oxyd, B_2O_3 als Bor*i*oxyd, Ce_2O_4 als Cerі*o*oxyd, V_2O_5 als Vanadi*an*oxyd, CrO_3 als Chrom*en*oxyd, Mn_2O_7 als Mangan*in*oxyd und OsO_4 als Osmi*on*oxyd zu bezeichnen halte ich für beachtenswert.

oben gezeigt, auch Salze mit einwertigen Elementen oder Gruppen von der Form CeX_4 entsprechen, so ist das Cerium unzweifelhaft auch vierwertig und steht deshalb in der vierten Gruppe. Es besitzt übrigens noch ein der (scheinbaren) Übergrenzform RX_6 entsprechendes Superoxyd CeO_3, und Superoxyde derselben Zusammensetzung liefern auch die übrigen Elemente der vierten Gruppe, die Atomanaloga des Ceriums: Ti, Zr, Th.

Aus meinen Untersuchungen ging zum erstenmal hervor, daſs das Praseodym ein schwarzes höheres Oxyd von der Zusammensetzung Pr_2O_4 bildet, welches gleich dem Ce_2O_4 ein Ozonid des Wassertypus ist. Von seinen vier Sauerstoffatomen ist das eine „aktiv", d. h. mehr lose gebunden, als die übrigen drei, so daſs das Oxyd als ein Superoxyd reagiert. Es war anfangs schwer zu entscheiden, ob es ein Ozonid oder ein Antozonid ist, denn das Oxyd liefert nur höchst unbeständige Salze der Form RX_4. Eine Erklärung dieses Umstandes giebt die Betrachtung der Molekularvolumina der Oxyde. Vol. Pr_2O_4 = 57.9 und Vol. Pr_2O_3 = 46.7, die Differenz = +11.2 ist eine ungewöhnlich groſse Zahl für ein Volum eines aktiven Sauerstoffatoms, was offenbar auch mit dem Umstande zusammenhängt, daſs bei der Einwirkung von Säuren keine beständigen Salze gebildet werden, aber auch kein Hydroperoxyd, sondern ozonhaltiger Sauerstoff frei wird.

Daſs aber das Praseodymtetroxyd (nicht Superoxyd!) ein Ozonid ist, beweisen seine Reaktionen, denn es giebt auch mit verdünnter Salzsäure Chlor, oxydiert in saurer Lösung die Cerosalze zu Cerisalze, Mangansalze zu Übermangansäure, giebt mit Strychninschwefelsäure die violette Färbung wie andere Ozonide und mit Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung findet gegenseitige katalytische Reduktion statt.

Das Praseodym tritt deshalb auch als ein vierwertiges Element auf. Ist das seine Maximalvalenz? Die Antwort folgt weiter unten.

Es ist mir gelungen, ein Hydrat des Peroxyds Pr_2O_5 darzustellen. Seine Zusammensetzung entspricht aber nur der scheinbaren Verbindungsform RX_5, denn es ist ein wirkliches Antozonid oder Superoxyd des Hydroperoxydtypus, obwohl ihm auch eine Art von Salzen entspricht, die merkwürdigerweise beständiger sind als die Salze des Oxyds R_2O_4. Es läſst sich deshalb, wie bekannt, der von Mendelejeff einst gemachte Unterschied zwischen den salzbildenden Oxyden (Wassertypus) und den keine Salze bil-

denden (H_2O_2-Typus) nicht mehr in dieser Bezeichnung aufrecht erhalten, da es auch salzbildende Antozonide giebt (PICCINI). Dagegen mufs man aber die gewöhnlichen Oxyde und die Ozonide von den Antozoniden scharf unterscheiden.

Das Neodym bildet neben dem Oxyd Nd_2O_3 noch zwei höhere Oxyde, die den höheren Oxyden des Praseodyms analog sind. Am interessantesten, aber auch der Untersuchung die gröfsten Schwierigkeiten bietend, ist das braune Oxyd Nd_2O_4. Es bildet keine Salze, aber auch kein Hydroperoxyd bei der Einwirkung von Säuren. Das vierte, „aktive" Sauerstoffatom ist in demselben so schwach gebunden, als ob der Sauerstoff blofs mechanisch kondensiert oder absorbiert wäre, so dafs der bei der Einwirkung von Säuren freigewordene Sauerstoff durch Lösungen von Ferrosalzen hindurchgeht und entweicht, ohne sie zu oxydieren und auch die Jodwasserstoffsäure wird von demselben nicht oder nur unbedeutend oxydiert.

Interessant ist der graduelle Unterschied der Oxyde R_2O_4 der drei, den Atomgewichten, sowie sicher auch der Stellung im periodischen System nach auf einander folgenden Elemente Cer, Praseodym und Neodym:

	Ce	Pr	Nd
Atomgewichte:	140.2	140.95	143.8
Höhere Oxyde:	Ce_2O_4	Pr_2O_4	Nd_2O_4.

Das Oxyd Ce_2O_4 verträgt die Weifsglut, ohne in Ce_2O_3 überzugehen, selbst durch Glühen im Wasserstoffstrome wird Ce_2O_3 nicht gebildet.

Das Oxyd Pr_2O_4 geht bei starker Glühhitze in Pr_2O_3 über, welches nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome sich an der Luft unverändert hält, während es sich beim Erkalten im Luftstrome wieder zur Hälfte oxydiert und zwar zu $Pr_4O_7 = Pr_2O_3.Pr_2O_4$ oder $Pr_{10}O_{18} = 2Pr_2O_3.3Pr_2O_4$. Das Oxyd Nd_2O_4 bildet sich nur schwer und wird durch blofse Glühhitze ungemein leicht und dauernd zu Nd_2O_3 reduziert.

Hiermit hat unsere bisherige Kenntnis der höheren Oxyde — Ozonide — der Elemente der seltenen Erden ein Ende erreicht, es ist aber wahrscheinlich, dafs auch die übrigen Elemente dieser Gruppe ähnliche, aber auf Grund einer auf die oben dargelegte graduelle Abnahme der Stabilität dieser Oxyde mit abnehmender Basizität der niederen Oxyde begründeten Analogie, noch weniger beständige höhere Oxyde bilden werden. Das Terbium bildet be-

kanntlich ein orangefarbiges höheres Oxyd, aber gerade dieses Element ist wegen seiner mangelhaften Individualität (das „Atomgewicht“ variiert zwischen 148.5, MARIGNAC und 163.1, LECOQ DE BOISBAUDRAN) der Untersuchung schwer zugänglich und es sind kaum ernste Schritte unternommen worden, dieses oder ein höheres Oxyd irgend eines der übrigen Erdelemente dieser Gruppe zu untersuchen, trotzdem ich schon vor 20 Jahren darauf aufmerksam gemacht habe, dafs die Untersuchung der höheren Oxyde der seltenen Erden für die Lösung dieses Problems von fundamentaler Wichtigkeit ist.[25]

Neben dem Oxyd Nd_2O_4 bildet das Neodym das Hyperoxyd Nd_2O_5, ein Antozonid oder Oxyd des Hydroperoxydtypus, welches als Hydrat leicht seinen Sauerstoff verliert. Ein ähnliches Superoxyd scheint nach CLEVE auch das Samarium zu bilden und es wäre sehr erwünscht, wenn die Chemiker, welche die ungemein seltenen Präparate der übrigen Erden besitzen, die Darstellung sowohl ihrer Antozonide, als auch ihrer Ozonide versuchen würden.

Ich habe schon früher[26] die Regel aufgestellt, welche sich bis jetzt immer bewährt hat, dafs ein Element, welches ein Antozonid oder Oxyd des Hydroperoxydtypus von der scheinbaren Form RX_n bildet, in keinem Falle ein anderes Oxyd des Wassertypus oder ein Ozonid bildet, welches eine höhere oder gleiche Anzahl Sauerstoffatome besitzen würde, wie sie das Antozonid RX_n enthält, sondern gewöhnlich ist die höchste wahre Verbindungsform dieses Elementes durch RX_{n-x}, wo $x = 1$ oder 2, ausgedrückt.[27]

Daraus folgt, dafs die Elemente der seltenen Erden, welche gewöhnlich als dreiwertig auftreten, wenn sie Antozonide von der scheinbaren Form RX_5 liefern, in maximo nur vierwertig sein können, d. h. ihre Grenzverbindungsform ist RX_4.

Obwohl also die achte Horizontalreihe der seltenen Erdelemente, welche mit dem Lanthan beginnt, analog der vierten Reihe und vom Scandium beginnend, niedere Oxyde R_2O_3 bildet, so hört diese Analogie, was die Zusammensetzung höherer Oxyde anbelangt, schon in der vierten Gruppe beim Cerium und Titan auf.

---

[25] BRAUNER, *Monatsh. Chem.* 3, 39.

[26] BRAUNER, *Chem. News* 84 (1901), 233.

[27] Im Einklange mit dieser Regel ist das Kupfersuperoxyd CuO_2 (scheinbare Form RX_4), die Kupfersäure aber nur Cu_2O_3, d. h. sie entspricht der Form $CuX_3 = RX_{n-1}$.

Das Praseodym kann nicht in die fünfte Gruppe gestellt werden, denn es besitzt nicht die mittleren Eigenschaften des Niobs und Tantals und besitzt auch nicht die wirkliche Verbindungsform RX_5 wie diese beiden Elemente, obwohl sich diese Form scheinbar in seinem Hyperoxyd findet. Noch weniger liegen die Eigenschaften des Neodyms zwischen denen der in der sechsten Gruppe stehenden, also in maximo sechswertigen Elemente Molybdän und Wolfram, und die übrigen Glieder der provisorisch wie oben angenommenen achten Reihe: Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium entsprechen dem Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel weder durch ihre Eigenschaften, noch durch ihre Verbindungsformen, kurz sie erscheinen nicht als ihre Atomanaloga.

Aus diesem und ferner aus dem nicht minder wichtigen Grunde, dafs ein Teil der höhere Atomgewichte besitzenden Elemente der seltenen Erden, vielleicht schon das Gd, Tb, Ho, ferner das Er, Tm und noch andere unbekannte, oder weniger bekannte Erdelemente in die bisherige neunte Reihe eingereiht werden müfsten, in welcher, als in einer unpaaren Reihe, nur Schwermetalle, d. i. Atomanaloga der Elemente der siebenten Reihe (Ag, Cd, In, Sn, Fe) stehen können, halte ich es nicht für möglich, die Elemente der seltenen Erden nur nach der Reihenfolge ihrer Atomgewichte in einzelne auf einander folgende Gruppen des periodischen Systems zu stellen.

3. Die dritte Ansicht ist verschieden von dem, was wir bis jetzt im periodischen System finden. Wie im Sonnensystem die ganze Gruppe der Asteroïde eine Zone einnimmt an der Stelle einer eliptischen Bahn, in welcher sich, der Analogie nach, ein einziger Planet bewegen sollte, so könnte die ganze Gruppe der Elemente der seltenen Erden nur eine Stelle im System einnehmen, an der sonst nur ein Element zu stehen pflegt. Mit Rücksicht darauf, dafs viele Chemiker zu der Ansicht neigen, dafs alle unsere Elemente aus einer Ursubstanz zusammengesetzt sind, könnten wir uns vorstellen, dafs bei der Bildung der Elemente der seltenen Erden die Kondensation der Ursubstanz nicht so weit gegangen ist, oder allgemein nach einer anderen Art erfolgte wie bei der Bildung der übrigen Elemente.[28] Dann würden alle einander so ähnliche

[28] Diese Ansicht habe ich zum erstenmal am 17. März 1898 in der Sitzung der Chemical Society in London entwickelt, später wurde sie auch von Crookes (s. 21) geteilt. Mendelejeff nimmt dagegen „die Individualität der chemischen Elemente an. Denn die letztere, wie die Einheit, mufs den

Elemente der seltenen Erden, welche als einfache Körper auch annnähernd gleiche Atomvolumina besitzen, auf ein und derselben Stelle in der vierten Gruppe und achten Reihe stehen, welche bis jetzt nur vom Cerium eingenommen wurde, sie würden gewissermaſsen einen Knoten im periodischen System vorstellen und die Reihe derselben würde dann etwa in der dritten Dimension wie folgt gehen:

8. Reihe:	Cs = 133	Ba = 137.4	La = 139.0	Ce = 140.2	—?	—?
				Pr = 141		
				Nd = 144		
				Sm = 148		
				Eu = 151		
				Gd = 156		
				u. s. w.		

Es fragt sich nun, ob weiter noch die bisherige Form des periodischen Systems beizubehalten ist, d. i. ob man in der bisherigen achten Reihe in der fünften Gruppe das Analogon des Niobs, in der sechsten das Analogon des Molybdäns, in der siebenten das zweit höhere Analogon des Mangans und in der achten Gruppe die Analoga der leichteren Metalle der Platingruppe und noch weitere sieben Schwermetalle in der bisherigen neunten Reihe voraussetzen soll.

Diese Annahme halte ich für unwahrscheinlich, da es kaum als ein bloſser Zufall zu betrachten ist, daſs bis jetzt noch kein einziges von diesen fehlenden Elementen entdeckt wurde.

Es bleibt demnach die einzige Annahme übrig, daſs die Zone oder der Knoten der Elemente der seltenen Erden den direkten Übergang vom vierwertigen Cerium in der bisherigen achten Reihe zum fünfwertigen Tantal in der bisherigen zehnten Reihe bildet.

Diese Gruppe der Elemente der seltenen Erden besitzt einige Analogie mit den Elementen der achten Gruppe. Die Elemente der achten Gruppe sollten die gemeinschaftliche Grenzform RX_8 besitzen, doch wird dieselbe nur vom Ruthenium und Osmium in ihren Oxyden RO_4 erreicht. Es ist sehr zweifelhaft, ob man das Nickel-

Eckstein der Naturphilosophie bilden und die Individualität der Elementarsubstanz erscheint als Urbild der Individualität in der Welt". Dagegen hält Mendelejeff die weiter unten vorgeschlagene Vervollständigung des periodischen Systems für sehr beachtenswert. (S. Tageblatt der XI. russischen Naturforscherversammlung vom 5. Januar 1902, S. 71.)

karbonyl $Ni(CO)_4$ als Beweis für die Achtwertigkeit des Nickels annehmen soll, denn mit gleichem Rechte müfste man im Ferropentakarbonyl $Fe(CO)_5$ zehnwertiges Eisen annehmen! Sonst erreicht das Eisen in der Eisensäure bekanntlich nur die Form RX_6, wie auch schwer das Rhodium und Iridium, während die höchste Verbindungsform der übrigen Elemente dieser Gruppe nur RX_4 ist.

In analoger Weise erreichen die Elemente der seltenen Erden, deren mehrere eine Stelle im System einnehmen, wie wir das bei den Elementen der achten Gruppe dreimal finden (Elemente der Eisengruppe, leichtere und schwerere Platinmetalle) in maximo die Grenzform RX_4 und mit Rücksicht auf die Existenz der wahren Superoxyde der Formel R_2O_5 ist es nicht wahrscheinlich, dafs es höhere Verbindungen des Wassertypus, als der Form RX_4 entsprechende geben würde, aufser dafs es einmal gelingen sollte, den Kobaltiaken oder dem Nickelkarbonyl ähnliche Verbindungen darzustellen.

Mit Rücksicht auf die obige Analogie mit den Elementen der achten Gruppe können wir erwarten, dafs einige von diesen seltenen Erdelementen, die wir alle, vom Cerium = 140.2 angefangen, bis zum Ytterbium, Yb = 173 in die vierte Gruppe stellen, die Grenzform RX_4 dieser Gruppe nur schwer oder gar nicht erreichen werden, so dafs es fast den Anschein hat, als ob die höheren Glieder dieser Gruppe einen Übergang zu der dritten Gruppe bilden würden. Eine andere Eigentümlichkeit zeigt sich darin, dafs, während die in der Ebene (s. Anm. 29) liegenden Glieder der vierten Gruppe (Ti, Zr, Ce und Th) Superoxyde von der Zusammensetzung RO_3 bilden, die in der dritten Dimension liegenden Glieder nur die Form R_2O_5 der Superoxyde erreichen. Auch können wir erwarten, dafs sich analog den Elementen der achten Gruppe zwischen den einzelnen Gliedern dieser Zone gewisse Differenzen zeigen werden. Um diese Möglichkeit auszudrücken und diese lange Reihe abzukürzen, da ich sie nicht in der dritten Dimension[29] darstellen kann, habe

[29] Mit der Ansicht, dafs diese Reihe von Elementen in der dritten Dimension unterzubringen ist, hat sich auch N. N. Beketoff, der Nestor der russischen Chemiker, einverstanden erklärt. Seiner Ansicht nach weist das periodische Gesetz von Mendelejeff auf eine Gesetzmäfsigkeit hin, laut welcher die Elemente aus einer Ursubstanz erschaffen oder erbaut worden sind. Die Ebene ist unzureichend zur Darstellung des periodischen Systems: eine Ausnahme wurde schon von Mendelejeff in der achten Gruppe gemacht. Wir müssen jetzt zu den drei Dimensionen übergehen: Die Hauptelemente, wo beim

ich immer vier dieser Elemente neben einander gestellt und indem ich die Gültigkeit der „Zwillingsregel“ von LORENZ[30] voraussetzte, diejenigen Stellen, welche von einem noch unzureichend studierten oder neu zu entdeckenden Elemente dieser Gruppe ausgefüllt werden dürften, durch Striche und rechts davon stehende Atomgewichtszahlen bezeichnet.

Ich lege hier zwei die gegenwärtige neue Gestalt des periodischen Systems veranschaulichende Tabellen vor. A. ist die voll entfaltete Tabelle, B. die abgekürzte Form, in welcher die ganze aus der Ebene in dritter Dimension herausgehende Zone der Elemente der seltenen Erden kurz als: Ce u. s. w. 140—178 dargestellt ist. Diese zweite viel übersichtlichere Tabelle eignet sich besonders zum ersten, elementareren Unterricht in der anorganischen Chemie, bei welchem ohnehin die Einzelheiten der Chemie der seltenen Erden nicht berücksichtigt werden können.

Periodisches System der Elemente.

(Vergl. Tabellen A und B, S. 18 u. 19.)

Bevor ich zur Betrachtung der aus der oben vorgeschlagenen Abänderung des periodischen Systems sich ergebenden Konsequenzen übergehe, will ich bemerken, dafs das Prinzip der von mir gewählten Anordnung, d. i. das Unterbringen einer gröfseren Anzahl von Elementen der seltenen Erden auf einer Stelle und in einer Gruppe des Systems analog der achten Gruppe nicht neu ist.

Schon in den siebziger Jahren hat MENDELEJEFF eine Tafel des periodischen Systems herausgegeben (sie trägt die Bezeichnung „Zu S. 447“), auf welcher die damals bekannten Elemente der seltenen Erden der von uns jetzt erwogenen Unterabteilung, d. i. „[La? Di? Er?]“ eingeklammert und mit Fragezeichen versehen in der achten Gruppe und achten Reihe untergebracht sind.

Der zweite Versuch dieser Art rührt von LOTHAR MEYER her. In der im Jahre 1880 erschienenen vierten Auflage seiner „Modernen Theorien“ (I., S. 138) nimmt derselbe an, dafs an den den

Übergang von dem einen zu dem anderen die Eigenschaften sich scharf ändern, liegen in der Ebene und die Reihe der Elemente mit geringer Änderung des Atomgewichtes und mit einander nahen Eigenschaften, welche sich beim Übergang von dem einen zum anderen nur allmählich ändern, müssen wir in der dritten Dimension aufstellen. (S. Tageblatt der russischen Naturforscherversammlung vom 5. Januar 1902, S. 71.)

[30] LORENZ, *Z. anorg. Chem.* 12, 329.

A. Periodisches System der Elemente (volle Gestalt).

Reihe	Gruppe 0	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII			
	—	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—			
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4			
1		1 H										
2	He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19				
3	20 Ne	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl				
4	A 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59	Cu 63
5		63 Cu	65 Zn	70 Ga	72 Ge	75 As	79 Se	80 Br				
6	Kr 82	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	−100	Ru 102	Rh 103	Pd 106	Ag 108
7		108 Ag	112 Cd	114 In	119 Sn	120 Sb	128 Te	127 J				
8	Xe 128	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce 140 Pr 141 Nd 144 −145							
					−147 Sm 148 Eu 151 −152							
					−155 Gd 156 −159 −160							
					Tb 163 Ho 165 Er 166 −167							
					Tm 171 Yb 173 −176							
					−178	Ta 182	W 184	−190	Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197
9		197 Au	200 Hg	204 Tl	207 Pb	209 Bi	212−	214−				
10	−218	−220	Rd 225?	−230	Th 233	−235	U 239					

B. Periodisches System der Elemente (abgekürzte Form).

Reihe	Gruppe 0	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
	—	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	— Höchste Wasserstoffverbindungen
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4 Höchste Oxyde
1		1 H							
2	He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	Erste kleine Periode
3	20 Ne	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl	Zweite kleine Periode
4	A 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
5		63 Cu	65 Zn	70 Ga	72 Ge	75 As	79 Se	80 Br	Erste große Periode
6	Kr 82	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	–100	Ru 102 Rh 103 Pd 106 Ag 108
7		108 Ag	112 Cd	114 In	119 Sn	120 Sb	128 Te	127 J	Zweite große Periode
8	Xe 128	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce etc. 140—178	Ta 182	W 184	–190	Os 191 Ir 193 Pt 195 Au 197
9		197 Au	200 Hg	204 Tl	207 Pb	209 Bi	212–	214–	Dritte große Periode
10	–218	–220	Rd 225?	–230	Th 233	–235	U 239		
11									Vierte große Periode

Atomgewichten 88, 140, 176 und 230 entsprechenden Stellen der dritten Gruppe je drei Elemente, z. B. La 139, Di 140, Ce 141 stehen können, aber auf S. 174 desselben Werkes sagt er, es sei noch nicht abzusehen, „ob die grofse Zahl der früher und in neuerer Zeit entdeckten oder signalisierten Elemente: Sc, La, Di, Ce, Y, Er, Tb, Yb, Pp, Dp, Ho, Tu, Sm u. s. w. sich auf nur fünf mit den Atomgewichten 45, 80, 140, 176 und 230 reduzieren werde".

Der dritte Versuch dieser Art rührt von Retgers her. In einer seiner Abhandlungen über den Isomorphismus[31] findet sich eine besonders in Bezug auf unsere heutigen Ansichten über die Valenz stark abgeänderte Tafel des periodischen Systems, in welcher die Elemente La, Ce, Di, Sm, Er, Yb eine gemeinschaftliche Stelle in der dritten Gruppe einnehmen.[32]

---

[31] Retgers, *Zeitschr. phys. Chem.* **16** (1895), 650 u. 651.

[32] Es ist zu verwundern, dafs die in den interessanten Abhandlungen des zu früh verstorbenen holländischen Forschers über den Isomorphismus enthaltenen chemischen Schlüsse bisher nicht einer eingehenden Kritik unterworfen worden sind. Während wir mit Mendelejeff nur eine Haupteigenschaft der Elemente annehmen, nämlich das Atomgewicht und die übrigen Eigenschaften als periodische Funktionen der Atomgewichte betrachten, scheint Retgers den Isomorphismus für eine Haupteigenschaft der Elemente zu halten und geht so weit, dafs er jedem Element nur die eine Valenz zuschreibt, welche er von dem Isomorphismus der niedrigsten Oxydationsstufen ableitet. So werden z. B. das Fe und Cr nur als zweiwertig angeführt, obwohl diese Elemente auch als dreiwertig isomorph sind, während der Isomorphismus des $KClO_4$ mit dem $KMnO_4$ gar nicht in Betracht gezogen und das Chlor den einwertigen, das Mangan den zweiwertigen Elementen zugezählt wird. In der zitierten Abhandlung findet sich ferner die unglückliche Idee, die Halogene mit dem Wasserstoff, den Elementen der Alkalien und mit dem Cu, Ag, Au, Hg und Tl in eine Gruppe einwertiger Elemente zu stellen.

Man findet ferner (l. c. 646) Behauptungen wie: „Gerade mit den Elementen und nicht mit ihren Verbindungen hat man es im periodischen System zu thun" (!)

Hat man sich mit Mendelejeff daran gewöhnt, einen scharfen, radikalen Unterschied zwischen den Elementen (z. B. Kohlenstoff) und den aus ihnen zusammengesetzten einfachen Körpern (Kohle, Graphit, Diamant) zu machen, von denen die ersten den unsichtbaren, nur als abstrakte Vorstellungen der Chemiker existierenden Atomen, die letzteren dagegen den Molekülen entsprechen, so wird man unangenehm berührt, wenn man bei Retgers Sätze wie die folgenden findet: „Das metallische Kupfer, Silber, Gold Thallium ist einwertig, das metallische Blei, Chrom u. s. w. zweiwertig", „auch der Kohlenstoff als Diamant oder Graphit wäre dann bivalent" u. s. w. Das ist doch eine Begriffsverwirrung. Auch halte ich die von Retgers vorgeschlagene Abänderung des periodischen Systems — mit Ausnahme der fruchtbaren Idee, die Elemente der seltenen Erden in eine Stelle des Systems einzureihen — für ganz verfehlt.

Der vierte Versuch dieser Art wurde von mir im Jahre 1899 gemacht. Auf der Naturforscherversammlung in München im September des genannten Jahres sprach ich[33] zum erstenmal die Ansicht aus, dafs mehrere seltene Erdelemente, beginnend mit dem Cerium, auf einer Stelle des Systems in der vierten Gruppe untergebracht werden müssen.

Ende November 1901, als die vorliegende Abhandlung schon zusammengestellt war, erschien der fünfte Versuch dieser Art. Herr B. D. STEELE[34] vergleicht auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden, welche ihr Maximum im Erbium erreichen, diese Elemente mit den Elementen der achten Gruppe, mit denen sie einige Charakteristika gemeinschaftlich haben und stellt sie in eine neue „interperiodische" Gruppe. Über die Nummer oder Zahl dieser Gruppe im System und, was damit zusammenhängt, über die Valenz der Elemente dieser Gruppe spricht sich der Verfasser nicht aus. Von den vier oben angeführten früheren Versuchen, die genannten Elemente in eine gemeinschaftliche Gruppe zu stellen, wird vom Verfasser kein einziger zitiert, er würde sich sonst überzeugt haben, dafs viele scheinbar neue Punkte seiner Abhandlung, z. B. auch der Hinweis auf die gleichen Atomvolumina der seltenen Erdmetalle sich schon bei RETGERS findet.

Endlich, nachdem die vorliegende Mitteilung gemacht und im Auszuge veröffentlicht wurde, sprach BILTZ,[35] ohne einen anderen von seinen Vorgängern als STEELE zu zitieren, die Ansicht aus, dafs die Elemente der seltenen Erden eine gemeinschaftliche Abteilung der dritten Gruppe einnehmen, also eine Ansicht, welche identisch ist mit der im Jahre 1895 von RETGERS ausgesprochenen.

Ich erwähne diese Publikationen, von denen die von STEELE, BRAUNER und BILTZ fast gleichzeitig waren, mit Freude, weil sie den Beweis liefern, dafs der vorliegende Gegenstand eine interessante chemische Tagesfrage bildet. Vielleicht wird es mir erlaubt sein, darauf hinzuweisen, dafs sich meine vorliegende Arbeit von denen meiner Vorgänger dadurch unterscheidet, dafs, während dieselben rein theoretisch vorgingen, und infolge unzureichender Berücksichtigung der Valenz dieser Elemente dieselben in die dritte Gruppe einreihten, die von mir allein ausgesprochene und, was ich ausdrück-

[33] Verhdlg. d. Vereins Deutscher Naturf. u. Ärzte 1899 II, S. 131—133.
[34] STEELE, *Chem. News* 84, 245.
[35] BILTZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 562.

lich betone, von der der genannten Chemiker sich radikal unterscheidende Ansicht, dafs die Elemente der seltenen Erden in eine Abteilung oder Zone der vierten Gruppe des periodischen Systems zu stellen sind, ein Resultat ist, auf dessen Erreichung alle meine seit 1878 ausgeführten experimentellen Untersuchungen zielbewufst gerichtet waren.

Diese Abänderung des periodischen Systems hat den Vorteil, dafs die bisherige leere neunte Horizontalreihe aus dem System verschwindet, während die mit dem Xenon, Cäsium und Baryum beginnende achte Reihe durch die grofse Gruppe oder Zone der Elemente der seltenen Erden verlängert erscheint, sich an das Tantal und Wolfram anschliefst und mit den schwereren Platinmetallen, bezw. mit dem Gold endet, welches zu gleicher Zeit das erste Glied der jetzigen neunten Reihe bildet.

Jede kleine und grofse Periode (s. Tafel B) beginnt mit einem Element aus der Gruppe der seltenen Gase mit der Valenz = O und dieselben sind in der nullten Gruppe angeführt.

Es entfällt dann die Notwendigkeit, links von der Gruppe der seltenen Erdelemente die Existenz von bisher unbekannten Atomanalogen der Schwermetalle der siebenten Gruppe wie Ag, Cd, In und Sn und rechts davon solcher wie Sb, Te, J anzunehmen, ferner die der Atomanaloga des Cäsiums und Baryums aus der achten Reihe in der bisherigen zehnten Reihe. Ferner würde aus der dritten Gruppe der letztgenannten Reihe das Ytterbium als Analogon des Lanthans verschwinden, da das Ytterbium, welches weit weniger basisch ist als das Lanthan, wie schon oben erörtert wurde, nicht hineinpafst.

Die Thatsache, dafs noch nicht ein einziges der angeführten, bis jetzt erwarteten Atomanaloga entdeckt wurde und dafs dagegen Elemente der seltenen Erden existieren, deren Atomgewichte durchweg zwischen 140 und 180 liegen, welche Zahlen mit denjenigen zusammenfallen, die den bis jetzt fehlenden Atomanalogen der Elemente der siebenten und achten in der bisherigen neunten und zehnten Reihe entsprechen müfsten, läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs zwischen dem Cerium und dem Tantal keine anderen Elemente als die Elemente der seltenen Erden existieren.

Wenn wir uns für die Annahme der obigen abgeänderten Form des periodischen Systems entschliefsen, so wird das nächste Atomanalogon des Silbers das Gold, des Cadmiums das Quecksilber, des Indiums das Thallium, des Zinns das Blei, des Antimons das Wis-

mut bilden, worauf erst das Ekatellur (nicht das Dwitellur!) folgen würde. Die Analoga des Cäsiums und des Baryums (vielleicht ist es das Radium) und des Lanthans würden erst in der letzten, jetzt zehnten Reihe vor dem Thorium stehen. Das nächste Atomanalogon des Niobs aus der sechsten Reihe [Ekaniob] ist das Tantal, und das Analogon des Molybdäns [Ekamolybdän] ist das Wolfram. Zwischen diesen Elementen der paaren Reihen sind keine Elemente dieser Untergruppe mehr zu erwarten und die weitere Folge davon ist die, dafs für das Element der von K. Hofmann und Prandtl[36] entdeckten Euxenerde, für welches anfangs das Atomgewicht 214 bis 171.4, später aber die Zahl 145 gefunden wurde, auf Grund welcher es Hofmann zwischen das Niob und Tantal stellte, ein anderes Atomgewicht und eine andere Stellung im System zu finden sein dürfte. Auch für das von K. Hofmann als „Ekazinn" erklärte radioaktive Blei findet sich jetzt zwischen dem Zinn und Blei keine leere Stelle mehr.

Es würde ferner in der achten Gruppe nur drei Reihen von Elementen geben, am Ende der vierten Reihe: Fe, Co, Ni, Cu, am Ende der sechsten Reihe: Ru, Rh, Pd, Ag und am Ende der jetzigen achten Reihe: Os, Ir, Pt, Au.

Obwohl der von mir entwickelte Vorschlag zur Abänderung des periodischen Systems, der im Prinzip, nicht aber in den Einzelheiten mit denen von Retgers, Steele und Biltz übereinstimmt, eine grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat, so betrachte ich ihn nicht als eine endgültige Lösung eines Problems, sondern für ein Problem selbst, dessen Lösung erst von der weiteren Untersuchung abhängt.

Wenn wir die vorgeschlagene Abänderung beibehalten, so ergeben sich einige Konsequenzen und einige weitere Probleme, auf die ich hier hinweisen möchte:

A. Zur Vervollständigung des periodischen bis zum Uran würde die Entdeckung von nur neun bisher unbekannten Elementen übrig bleiben, mit annähernd den folgenden Atomgewichten und Stellungen im System (die römische Zahl bedeutet die Gruppe, die arabische die Reihe):

1. Das Ekamangan = 100 (VII—6), Dichte des Metalls ca. = 11.

---

[36] Hofmann und Prandtl, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 907; vgl. auch Prandtl, Inauguraldissertation, München 1901.

2. Das **Dwimangan** = 190 (VII—8), Dichte des Metalls ca. = 21.

3. Das **Ekatellur** = 212 (VI—9), Dichte des Metalls ca. = 9.

4. Das **Ekajod** = 214 (VII—9).

5. Das **Ekaxenon** = 218 (0—10). Vielleicht ist es das radioaktive Gas von Rutherford.

6. Das **Ekacäsium** = 220 (I—10).

7. Das **Ekabaryum** = 225 (II—10), sehr wahrscheinlich ist es das Radium.

8. Das **Ekalanthan** = 230 (III—10), wahrscheinlich das dreiwertige Element einer radioaktiven seltenen Erde.

9. Das **Ekatantal** = 235 (V—10). Auf die mögliche Existenz eines dritten Elementes der Niobtantalgruppe weisen die Arbeiten von Krüss und Nilson[37] hin.

Dagegen erlaube ich mir die Vermutung auszusprechen, dafs das hypothetische Element mit dem Atomgewicht ca. R^{IV} = 178, dessen Existenz als des „Ekaceriums" in der vierten Gruppe links vom Tantal von vielen Chemikern bisher erwartet wurde, nicht existieren wird, was besonders aus einem Blick auf die abgekürzte Form B des periodischen Systems auf S. 19 hervorgeht. Ich habe dem Suchen nach einem solchen Element in den negativsten, bei der Hydrolyse des komplexen Ammoniumthoroxalats aus Monazit, in welchem ein solches Element mit grofser Wahrscheinlichkeit vorgefunden werden müfste, viel Zeit und Mühe gewidmet, aber ich gelangte nur zu einem Element mit dem Atomgewichtsminimum R^{IV} = 220.

Dagegen würde die Entdeckung eines einzigen Elementes, welches ein zwischen 140—180 liegendes Atomgewicht besitzen und nicht den Elementen der seltenen Erden angehören würde, unserem Problem ein ganz anderes Gefüge geben.

B. In der eine Unterabteilung der vierten Gruppe oder die **Zone** IV—8 einnehmenden Gruppe der Elemente der seltenen Erden kann noch eine Anzahl dieser chemischen Asteroïde, deren Atomgewichte zwischen 140—180 liegen würden, Platz finden. Aufser den mehr oder weniger genau studierten und von mir schon in der Tafel A angeführten 10 Elementen könnten in dieser Gruppe ungefähr noch sieben bis zehn weitere Elemente untergebracht werden.

---

[37] Krüss und Nilson, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1887), 1676.

Wir finden nämlich, dafs einer Differenz von 40 Einheiten in der Reihenfolge der Atomgewichte der auf einander folgenden Elemente in den ersten Reihen des Systems 20 Elemente, in den weiteren Reihen durchschnittlich 17 Elemente entsprechen.

Wenn wir aber die Annahme beibehalten, dafs die auf das Cerium folgende Zone der Elemente der seltenen Erden aus der Ebene in die dritte Dimension herausgeht und wenn wir uns der von Beketoff (s. Anm. 29 auf S. 19) ausgesprochenen Idee anschliefsen, dafs die allmähliche Veränderung der Eigenschaften dieser Elemente beim Übergange von dem einen zum anderen mit allmählichen kleinen Änderungen des Atomgewichtes zusammenhängt, so können wir erwarten, dafs die Anzahl dieser in der Natur existierenden chemischen Asteroïde eine noch weit gröfsere sein wird, analog den zwischen dem Mars und dem Jupiter existierenden Asteroïden und möglicherweise wird bei einigen derselben die von Becquerel und besonders von Crookes ausgesprochene Theorie: „One band — one element“, d. i. dafs z. B. beim Erbium jeder Absorptionsstreifen immer einem Element entspricht, ihre Gültigkeit haben. Ein Beispiel einer solchen allmählichen Änderung des Atomgewichtes haben wir ja in der Reihe: La = 139, Ce = 140, Pr = 141.

Es ist demnach die Frage zu erwägen: Inwiefern sind die Elemente der seltenen Erden als Individua zu betrachten?

Abgesehen von den sicher der dritten Gruppe angehörenden Elementen: Scandium, Yttrium und Lanthan, wollen wir uns nur mit den zwischen 140—180 liegende Atomgewichte besitzenden Elementen unserer Zone IV—8 beschäftigen. Auf Grund eigener langjähriger Arbeiten zweifle ich nicht mehr an der Individualität des Ceriums, Ce = 140.2, und des Praseodyms, Pr = 140.94.

Ob aber auch das Gadolinium, Gd = 156, und das Ytterbium, Yb = 173, als Individuen angesehen werden können, diese Frage läfst sich heute noch nicht mit Sicherheit beantworten.

Zweifelhafter ist die Individualität des Neodyms, dessen Salze nicht weniger als 27 Absorptionsstreifen im sichtbaren Teile des Spektrums besitzen und ich verweise hier auf den weiter unten folgenden Teil dieses Kapitels.

Zweifelhaft ist ferner die Individualität des Terbiums, dessen Atomgewicht von Marignac[38] zu 148.5 gefunden wurde, während

[38] Marignac, *Arch. Sc. Phys. Nat.* **61**, 283.

Lecoq de Boisbaudran zuerst[39] die Zahlen Tb = 161.4—163.1, später aber[40]) Tb = 159.01—159.95 fand. Ferner ist die Individualität des Samariums, Sm = 148, und des Europiums, Eu = 151, welches erst unlängst von Demarçay[41] aus den zwischen dem Samarium und dem Gadolinium liegenden Fraktionen abgeschieden wurde, noch nicht völlig sichergestellt, und in noch höherem Maſse gilt dasselbe vom Holmium, Ho = 165, Erbium, Er = 166, und Thullium, Tm = 170.7.[42]

Es ist nicht unmöglich, daſs es gelingen würde, das Neodym, Nd = 143.8, in mindestens ein Element mit einem kleineren Atomgewicht und in ein anderes Element mit einem höheren Atomgewicht von ca. 145 zu spalten und in ähnlicher Weise könnten einige weitere Lücken in der zwischen Ce und Ta liegenden Zone ausgefüllt werden.

Weitere Lücken dieser Zone könnten durch einige der folgenden bisher nur wenig untersuchten und zum Teil zweifelhaften Elemente der seltenen Erden[43] ausgefüllt werden.

1. Dysprosium von Lecoq de Boisbaudran mit den Absorptionsstreifen λ = 451.5, 475, 456.5, 427.5 und 804 (?). Es liegt hier kaum ein Individium vor, da Crookes nur λ = 451.5 zugiebt.

2. Z α von Lecoq de Boisbaudran, welches das Holmium begleitet. Besitzt charakteristische Linien im Reversionsspektrum. Identisch mit G δ von Crookes.

3. Z β von Lecoq de Boisbaudran, vielleicht identisch mit G ζ von Crookes und mit dem Terbium.

4. Z γ von Lecoq de Boisbaudran, begleitet das Holmium. Reversionsspektrum.

5. Z ε von Lecoq de Boisbaudran, begleitet das Samarium. Besitzt ein Funkenspektrum.

6. Z ζ von Lecoq de Boisbaudran, begleitet das Samarium, besitzt ein Reversionsspektrum, welches nach Demarçay (l. c. 41) dem Europium angehört.

7. G α von Crookes giebt ein Vakuumspektrum.

---

[39] Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* **102**, 396.

[40] Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* **111**, 474.

[41] Demarçay, *Compt. rend.* **132** (1901), 1486.

[42] Über Erbium vergl. Krüss, *Z. anorg. Chem.* **3**, 354. — Über Holmium vergl. Krüss und Hofmann, *Z. anorg. Chem.* **3**, 407.

[43] Siehe: Cleve, *Journ. Chem. Soc.* **1895**, 476.

8. Gβ von CROOKES, giebt ein Vakuumspektrum, vielleicht identisch mit Terbium oder Zβ von LECOQ DE BOISBAUDRAN.

9. Gγ von CROOKES, giebt ein Vakuumspektrum.

10. Gδ von CROOKES, vielleicht identisch mit Zα LECOQ DE BOISBAUDRAN, giebt ein Vakuumspektrum.

11. Gε von CROOKES, Vakuumspektrum.

12. Gζ von CROOKES, Vakuumspektrum, ist vielleicht identisch mit Zβ von LECOQ DE BOISBAUDRAN.

13. Gη von CROOKES, Vakuumspektrum.

14. Sδ von CROOKES, Vakuumspektrum. Nach BETTENDORFF ist es Gadolinium, nach DEMARÇAY (l. c. 41) ist es die am meisten charakteristische Linie des Europiums.

15. Ein unbekanntes Element mit den Absorptionsstreifen $\lambda = 550$ und 493. Findet sich im unreinen Erbium, aber nicht im Thullium, reinen Erbium, Holmium und Dysprosium (CROOKES).

16. Ein unbekanntes Element mit dem Absorptionsband $\lambda = 475$ im alten Didym, siehe Dysprosium (CROOKES, DEMARÇAY).

17. Ein unbekanntes Element mit dem Absorptionsstreifen $\lambda = 462$ im alten Didym. Nach DEMARÇY ist es dasselbe Element, welches auch $\lambda = 475$ giebt (siehe 16), nach CROOKES gehört es der Samariumreihe an.

18. Unbekanntes Element mit dem Absorptionsstreifen $\lambda = 434$ des alten Didyms (DEMARÇY). Die Streifen 427.5, 434 und 474.5 werden von FORSLING noch beim Neodym angeführt (vergl. 1).

C. Betrachten wir die Basizität der Elemente der seltenen Erden, für welche bisher nur ein einziges gemeinschaftliches qualitatives und dazu nur relatives Mafs vorliegt: die gröfsere oder geringere Stabilität ihrer Trinitrate der allgemeinen Formel $R^{III}(NO_3)_3$ beim Erhitzen, so finden wir, dafs die stärkste Basis das Lanthanoxyd, die schwächste Basis das Scandiumoxyd ist, deren Elemente beide der dritten Gruppe angehören. Für unsere Zone IV—8 kennen wir diese Eigenschaft beim Cerium nicht, da es beim Erhitzen des Trinitrats in die vierwertige Form RX_4 übergeht und dasselbe findet, wie ich beobachtete, auch beim Praseodym statt. Im allgemeinen scheint es, dafs die Basizität der Trioxyde von den niederen Gliedern der Zone IV—8 zu den höheren Gliedern derselben stufenweise abnimmt und im Ytterbium, dem höchsten bis jetzt bekannten Glied dieser Zone, ihr Minimum erreicht. Für ein anderes ähnlich qualitatives und relatives Mafs, die Ordnung der

Fällbarkeit durch Ammoniak oder für die der abnehmenden Basizität wahrscheinlich entsprechende gröfsere Löslichkeit der Ammoniumdoppelnitrate $R^{III}(NO_3)_3.2NH_4NO_3$ in Wasser oder Salpetersäure besitzen wir ein noch weit weniger vollständiges Versuchsmaterial.

Den ersten Versuch, quantitative Data für die verschiedene Basizität der seltenen Erden zu erhalten, habe ich im Jahre 1881 gemacht,[44] indem ich die von derselben Menge Ammoniumnitratlösung aufgenommene Menge Lanthanoxyd und Didymoxyd ermittelte. Weitere vergleichende quantitative Versuche dieser Art, die Bestimmung der Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Normalschwefelsäure und weiter in Ammoniumoxalat wurden im Jahre 1898 von mir[45] publiziert. Sie beziehen sich auf die reinen Oxalate von La, Pr, Nd, Ce, Y und die unreinen Oxalate von Gd, Er, und später wurden nach demselben Plane die entsprechenden Data von Benedikс[46] für das reine Gadolinium bestimmt.

Es hat sich aus diesen Versuchen ergeben, dafs die der Zunahme oder Abnahme der Löslichkeitswerte entsprechende Reihenfolge der Erden für beide Reihen eine verschiedene ist und wahrscheinlich in keinem der beiden Fälle der Reihenfolge der Basizität vollkommen entspricht.

In der Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zur Messung der Basizität der seltenen Erden ist kaum mehr als der erste Anfang von Jones, Muthmann und Ley gemacht worden und ich bemerke nur, dafs in meinem Laboratorium eine eingehendere Untersuchung in dieser Richtung im Gange ist.

D. Die meisten seltenen Erden lassen sich nur durch die Anwendung indirekter Methoden trennen, wie fraktionierte Krystallisation ihrer anorganischen oder organischen Salze. (Die ersten Versuche in der letztgenannten Richtung wurden vom Prinzen Bonaparte[47] gemacht und voraussichtlich wird sich auf diesem Gebiete noch vieles Neue finden lassen.) Ferner benutzt man zu ihrer Trennnng die auf der verschiedenen Basizität der Erden beruhende fraktionierte Fällung mit Ammoniak, die fraktionierte Zersetzung ihrer Nitrate in der Wärme u. s. w. Nur in zwei Fällen besitzen

---

[44] Brauner, *Monatsh. Chem.* 3, 22. Weitere Versuche dieser Art sind in meinem Laboratorium im Gange.

[45] Brauner, *Chem. Soc. Journ.* 1898, 971 ff.

[46] Benediks, *Z. anorg. Chem.* 22, 418.

[47] Bonaparte, *Compt. rend.* 16, 1008.

wir Grundlagen zu direkten Trennungsmethoden. Das Cerium wird in irgend einer Weise in den vierwertigen Zustand übergeführt, während alle übrigen Erdelemente in dem dreiwertigen Zustande bleiben sollen; da aber das Praseodym und das Neodym die Neigung besitzen, in den vierwertigen Zustand überzugehen, so sind die ersten Fällungen z. B. der basischen Sulfate des Ceriums mit den Sulfaten der genannten Elemente verunreinigt. Erst durch mehrmalige Wiederholung der Fällung werden die unbeständigeren Sulfate der höheren Oxyde von Pr und Nd reduziert, so daſs die letzteren in die Filtrate gelangen und man erst auf diese Weise zu den reinen Cerpräparaten gelangt. In ähnlicher Weise läſst sich, wie ich gefunden habe, das Praseodym vom Lanthan trennen, indem beim Schmelzen des Nitratgemisches mit Salpeter nur das erstere das höhere Oxyd Pr_2O_4 bildet, während das Lanthan die dreiwertige Form beibehält.

Sollte sich durch weitere Untersuchungen die Richtigkeit der von mir vorgeschlagenen Einreihung der Elemente: Cer bis Ytterbium in eine Stelle oder Zone der IV. Gruppe, 8. Reihe, als richtig erweisen, so würde daraus folgen, daſs die Hoffnung, neue direkte Methoden zur Trennung der Elemente dieser Gruppe von einander aufzufinden nur sehr gering sein wird!

Aus dem in dieser Abhandlung Dargelegten ergeben sich auſser dem bereits oben Gesagten noch einige weitere Aufgaben:

E. Die Isolierung der dieser Gruppe angehörenden seltenen Erden in reinem Zustande und die Ermittelung der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Elemente, sowie chemischer und physikalischer Konstanten.

F. Die Isolierung der den Elementen der seltenen Erden entsprechenden einfachen Körper im metallischen Zustande.

Wir verdanken den Arbeiten von Bunsen, Norton und Hillebrand die Kenntnis des metallischen Lanthans und Ceriums und des alten Didyms und neuerdings sind von Muthmann, Hofer und Weiss[48] erfolgreiche Versuche unternommen worden, das metallische Neodym zu isolieren.[49] Damit ist unsere Kenntnis dieses Gebietes zu Ende.

Dank der groſsen Ausbildung unserer elektrochemischen Methoden und des Goldschmidt'schen pyrochemischen oder Thermit-

[48] Muthmann, Hofer und Weiss, *Lieb. Ann.* **320**, 248.

[49] Stefan Meyer hat einige physikalische Konstanten des von Merck bezogenen (kaum reinen) metallischen Erbiums bestimmt. (*Monatsh.* **20**, 273.)

verfahrens besitzen wir jetzt Mittel, die uns hoffentlich auch der Lösung dieser Aufgabe näher bringen werden.

G. Die weitere, schon oben erwähnte Aufgabe besteht darin, die Darstellung der höheren ozonischen Oxyde, sowie der antozonischen Superoxyde der zugänglichen seltenen Erden zu versuchen. Es scheint sich aus dem spärlichen, bisher vorliegenden experimentellen Material zu ergeben, daſs in dem Maſse, wie von den niederen Gliedern zu den höheren Gliedern dieser Zone IV—8 die Basizität abnimmt, auch die beim Cerium am stärksten entwickelte Fähigkeit, höhere Ozonide von der Verbindungsform RX_4 zu bilden, graduell abnimmt, so daſs die Ozonide der höheren Glieder dieser Zone wahrscheinlich nur sehr unbeständig sein werden, oder mit Rücksicht auf die schon oben ausgesprochene Analogie mit den Elementen der achten Gruppe, von denen einige in maximo nur die Form RX_3 erreichen, vielleicht gar nicht existieren werden.

H. Aus dem bisher vorliegenden experimentellen Material scheint hervorzugehen, daſs in dem Maſse, wie von den niederen Gliedern der Zone IV—8 zu den höheren Gliedern die Basizität abnimmt, die Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate in gesättigter Kaliumsulfatlösung graduell zunimmt. Für das Terbium besitzen wir zwei Atomgewichtsbestimmungen: a) ca. 148, b) 159.0—160 und 161.4—163.1. In Anbetracht der geringen Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats würde man vielleicht berechtigt sein, das kleinere Atomgewicht als das richtigere anzunehmen, so daſs das Terbium dann die bis jetzt leere Stelle mit dem Atomgewicht von ca. 147 vor dem Samarium einnehmen könnte.

Die obigen Darlegungen enthalten vieles Hypothetische. Ich hielt es aber dennoch für zeitgemäſs, diese Hypothesen als Probleme der Chemie der seltenen Erdelemente meinen Zeitgenossen vor die Augen zu führen, besonders um die jüngeren Chemiker zu weiteren, viel Zeit, Ausdauer und Geduld erfordernden experimentellen Untersuchungen auf diesem interessanten Gebiete der anorganischen Chemie anzuspornen.

Prag im Mai 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1902.

Untersuchungen über das Tellur.

Von

A. Gutbier.

Zur Vervollständigung meiner bisher publizierten Abhandlungen[1] über das Tellur seien im folgenden die Resultate einiger Untersuchungen mitgeteilt, welche ich zum Teil mit Unterstützung von Herrn F. Flury ausgeführt habe.

Als Ausgangsprodukt zur Herstellung reiner Tellurpräparate pflege ich ungarisches Rohtellur zu benutzen, welches ziemlich wohlfeil bisher von der kgl. ungarischen Hütte in Selmeczbánya — Schemnitz — geliefert wurde. Da in der sonst sehr umfangreichen Litteratur über die Tellurerze keinerlei Mitteilungen über die Zusammensetzung des von den Hütten gelieferten Rohtellurs vorhanden sind, habe ich es für nötig erachtet, seine Zusammensetzung zu ermitteln und zur Ausführung der Analyse einen bequemen Gang auszuarbeiten. Gleichzeitig habe ich auch das Tellurmaterial, welches von chemischen Fabriken als sogenanntes „reines Tellur" verkauft wird, mit in den Kreis meiner Untersuchungen hineingezogen, um mittels Zahlenbeweisen darauf aufmerksam machen zu können, daſs Vorsicht bei Anwendung käuflicher Tellurpräparate sehr am Platze ist.

Analysen verschiedener Tellursorten.

I. Rohtellur, „36%ig", von Selmeczbánya.

Das käufliche Produkt stellt ein schwarzes Pulver von hohem, spezifischem Gewichte dar; zuweilen ist es mit fremden Bestandteilen, wie Gangart und Holzsplittern, stark durchsetzt, so daſs eine

[1] Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2114. 2724; *Z. anorg. Chem.* **29**, 22; *Lieb. Ann.* **320**, 52; *Z. anorg. Chem.* **31**, Heft 3.

gleichmäfsige Probe für die Analyse nur schwierig darstellbar ist. Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dafs oft mehrere Analysen ausgeführt werden mufsten, aus denen dann das Mittel gezogen wurde.

Eine qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von Tellur — welches am einfachsten durch die charakteristische Rotfärbung beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen werden kann —, Wismut, Antimon, Kupfer und Eisen, sowie von sehr geringen und nicht wägbaren Mengen Zink und Schwefel.

P. Köthner[1] machte vor kurzem darauf aufmerksam, dafs Selen vor dem Tellur durch Schwefeldioxyd ausgefällt wird und zitiert u. a. auch, dafs Staudenmaier[2] nichts von der roten Abscheidung des Selens erwähnt habe; da ich meine Untersuchungen mit demselben Material ausgeführt habe, welches Staudenmaier zur Verfügung stand, möchte ich es nicht unerwähnt lassen, dafs sämtliche ungarischen Tellursorten keine Spur von Selen enthalten. Es geht dies ja auch schon daraus hervor, dafs in Ungarn ausschliefslich Tetradymit Bi_2Te_2S, Nagyagit $Au_2Pb_{11}Sb_3(STe)_8$ und Grünlingit Bi_4TeS_3 auf Tellur verarbeitet werden, und dafs deshalb schon das Rohtellur kein Selen enthalten kann. Trotzdem habe ich aber verschiedene Versuche angestellt, um sicher darthun zu können, dafs das Rohtellur absolut selenfrei ist. Am besten eignet sich hierzu meinen Erfahrungen nach die Methode von Divers und Shimose,[3] nach der man zur Trennung der beiden Elemente — Selen und Tellur — das gepulverte Material in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und zu dieser Lösung das fünffache Gewicht einer gesättigten, wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd hinzufügt; hierbei fällt bekanntlich nur das Selen aus, und in dem hiervon enthaltenen Filtrate wird erst nach dem Versetzen mit starker Salzsäure das Tellur durch Einleiten von gasförmigem Schwefeldioxyd niedergeschlagen.

Da sich aber das ungarische Rohtellur als vollkommen frei von Selen erwies, brauchte mithin auf dieses Element keine Rücksicht genommen zu werden.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung wurde folgender Analysengang, der sich sehr gut bewährt hat, ausgearbeitet:

[1] *Lieb. Ann.* 319, 1—50.
[2] *Z. anorg. Chem.* 10, 189 ff.
[3] *Chem. News* 1885, 51. 199.

Die sorgfältig gesiebte und im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstenz getrocknete Substanz wird in einem Erlenmeyerkölbchen in der gerade nötigen Menge verdünnten, warmen Königswasser gelöst, wobei geringe Mengen von Gangart und höchst selten Spuren von nicht oxydiertem Schwefel zurückbleiben. Die eventuell filtrierte Lösung, welche stark grün gefärbt ist, wird nun behufs der Entfernung der Salpetersäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure so lange zur Trockene verdampft, bis der Geruch nach Chlor völlig verschwunden ist; der Rückstand wird mit heifser, nur wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach stärkerem Verdünnen mit heifsem Wasser — wobei eine Trübung aber zu vermeiden ist — bei 70—80° mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der hierbei auftretende orangerote Niederschlag färbt sich rasch schwarz; er enthält Tellur, Antimon, Kupfer und Wismut als Sulfide, welche am besten und einfachsten dadurch getrennt werden, dafs man das abfiltrierte und gut ausgewaschene Sulfidgemisch mit warmer Kaliumsulfidlösung behandelt, wobei Tellur und Antimon als Sulfosalze in Lösung gehen. Im Filtrate trennt man dann das Tellur vom Antimon entweder nach der von Muthmann und Schröder[1] angegebenen Vorschrift mittels 20 $^0/_0$iger weinsäurehaltiger Salzsäure, oder bequemer und schneller nach der von mir[2] angegebenen Methode mittels Hydrazinhydrat.

Das bei dem Digerieren mit Kaliumsulfid ungelöst gebliebene Gemenge von Kupfersulfid und Wismutsulfid wird in warmer Salpetersäure gelöst; das Wismut wird als Karbonat ausgeschieden und als Oxyd gewogen, während im Filtrate das Kupfer in Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und als Sulfür zur Wägung gebracht wird.

Eisen wird aus dem sauren Filtrate des Schwefelwasserstoffniederschlages nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs mittels Ammoniak als Ferrihydroxyd niedergeschlagen und als Oxyd bestimmt.

Von einer gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinks und Schwefels mufste wegen der geringen Mengen, in denen sie vorhanden waren, Abstand genommen werden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 432.

[2] Studien über das Tellur, Habilitationsschrift 1901.

Die Analysen des 36 % Tellur enthaltenden Rohproduktes ergaben folgende Zahlenresultate:

	I.	II.
Te	35.81 %	35.20 %
Sb	34.82 %	35.70 %
Cu	19.20 %	18.90 %
Bi	7.86 %	7.02 %
Fe	1.56 %	1.77 %
	99.25 %	98.59 %

II. Rohtellur, „72.5 %ig“, von Selmeczbánya.

Dieses käufliche Produkt ist dem vorigen äufserlich sehr ähnlich, aber wesentlich anders zusammengesetzt als jenes. Besonders auffällig war bei diesem Produkte ein erheblicher Gehalt an oxydiertem Tellur — TeO_2 —, was wohl in der minder innigen Umhüllung des äufserst leicht oxydierbaren Tellurs durch die begleitenden Elemente seinen Grund haben dürfte.

Man kann einen solchen Gehalt an Tellurdioxyd sehr leicht daran erkennen, dafs man das Rohtellur mit mäfsig verdünnter Salzsäure behandelt, in diesem Auszuge das Tellur durch Reduktionsmittel mit Schwefeldioxyd oder Hydrazinhydrat ausfällt und es durch die charakteristische Schwefelsäurereaktion nachweist.

Das Produkt enthielt neben Tellur noch Kupfer, Antimon, Eisen, Wismut, Zink, Schwefel und Kieselsäure. Die quantitative Bestimmung und Trennung der Bestandteile wurde im wesentlichen nach dem oben beschriebenen Analysengange ausgeführt, nur gelangten hierbei auch die Kieselsäure, sowie Zink und Schwefel zur Bestimmung; der Sauerstoff des in dem Produkte enthaltenen Tellurdioxyds wurde aus der bleibenden Differenz berechnet.

Die Analysen des mit 72.5 % Tellurgehalt ausgezeichneten Produktes ergaben folgende Resultate:

	I.	II.
Te	72.18 %	73.14 %
Cu	7.14 %	7.19 %
Sb	6.92 %	5.90 %
Fe	3.90 %	3.49 %
Bi	1.05 %	—
Zn	0.88 %	—
S	1.16 %	—
SiO_2	1.56 %	—
O	5.21 %	—
	100.00 %	—

III. Im Handel bezogenes, raffiniertes Tellur in Pulverform „reinst, gefällt".

Dieses Handelsprodukt stellt ein grauschwarzes Pulver dar, das sich ebenfalls durch hohes spezifisches Gewicht auszeichnet und welches in verdünntem warmen Königswasser glatt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auflösbar ist; beim heftigen Glühen im offenen Tiegel verflüchtigt sich die Substanz unter Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes von schwärzlich-brauner Farbe.

Zur näheren Untersuchung dieses Glührückstandes wurde 1 g des Materiales genau abgewogen und in einem unbedeckten Porzellantiegel vor dem Gebläse unter fortwährender Zuleitung eines reinen Luftstromes stark geglüht, bis sich alles Tellurdioxyd in Gestalt schwerer, weifser Dämpfe verflüchtigt hatte und bis nach weiterem Glühen Gewichtskonstanz eingetreten war. Der nichtflüchtige, zurückbleibende Körper wog 0.024 g, mithin betrug also der Glührückstand dieses Tellurmateriales 2.4 %.

Bei der qualitativen Untersuchung erwies sich der Rückstand nach dem Ausschmelzen mit Kaliumbisulfat als zum Teil aus Kupfer und zum anderen Teile aus Eisen zusammengesetzt; der unlösliche Teil wurde als Antimontetroxyd erkannt.

Durch diese Untersuchung ist der Beweis dafür erbracht, dafs es doch gelingt, Spuren von fremden Elementen mittels chemischer Analyse neben Tellur zu bestimmen, eine Thatsache, die neuerdings bestritten wurde.

Schwefel konnte nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen werden; Selen ist in diesem Produkte ebenfalls nicht enthalten, wie durch mehrfache Versuche festgestellt wurde.

Es wurden zur quantitativen Bestimmung zwei vorher sorgfältig getrocknete Proben analysiert und der Gehalt an Tellur folgendermafsen gefunden:

I. 0.8631 g lieferten 0.8201 g = 95.02 % Tellur.
II. 0.6725 g lieferten 0.6399 g = 95.15 % Tellur.

Der auffallend geringe Tellurgehalt erklärt sich durch die Anwesenheit von Tellurdioxyd, das durch Ausziehen des Produktes mit verdünnter heifser Salzsäure, wie oben beschrieben, nachgewiesen wurde.

IV. Geschmolzenes Tellurmaterial in Stangenform, unbekannter Herkunft.

Dieses Material bildete harte, spröde, leicht pulverisierbare Stangen von grauer Farbe und krystallinischem, starkglänzendem, silberweifsem Bruch; es entstammte der Sammlung des Universitätslaboratoriums und scheint noch von F. Becker herzurühren, welcher vor langen Jahren eine Untersuchung über das Tellur ausgeführt hat.[1] Das Material war anscheinend gereinigt und wieder zusammengeschmolzen, da es sich als sehr rein erwies und auf chemischem Wege nur ganz geringe Spuren von Kupfer und Antimon nachgewiesen werden konnten.

Eine Tellurbestimmung ergab:

0.2368 g enthielten 0.2350 g = 99.24 % Tellur.

V. Tellur von Kahlbaum, „reinst, geschmolzen".

Dieses von mir bereits beschriebene Produkt[2] enthielt in Spuren als Verunreinigungen Wismut und Antimon.

Eine Tellurbestimmung ergab:

0.8456 g enthielten 0.7949 g = 94.00 % Tellur.

VI. Tellur von de Haën, „rein, geschmolzen"

enthält nach qualitativer Untersuchung neben Tellur noch Kupfer, Wismut und Antimon als Verunreinigung.

Darstellung chemisch reinen Tellurs.

Obigen Untersuchungen zufolge ist also sämtlichen käuflichen Tellurprodukten, selbst denen als „reinst" bezeichneten, gegenüber ein Mifstrauen sehr am Platze; für wissenschaftliche Zwecke ist es unbedingt und unumgänglich notwendig, die Präparate immer und immer wieder zu reinigen, zumal, da das frisch gefällte Tellur mit einer nur höchst selten wieder angetroffenen Oxydationsfähigkeit begabt ist, und man nie mit Sicherheit dafür einstehen kann, dafs das längere Zeit aufbewahrte Präparat noch vollkommen dioxydfrei ist.

In letzter Zeit ist übrigens von Kahlbaum, Roth und Siedler[3]

---

[1] *Lieb. Ann.* **180**, 257.
[2] *Lieb. Ann.* **320**, 64.
[3] *Z. anorg. Chem.* **29**, 177 ff.

sowie auch von Köthner[1] durch Untersuchung des Funkenspektrums von gereinigtem Tellurmaterial weiteres zu unserer Kenntnis von den Verunreinigungen des im Handel erhältlichen Tellurs gebracht worden.

Von Verbindungen des Tellurs, die sich infolge ihrer Eigenschaften und besonders ihrer konstanten Zusammensetzung wegen vorzugsweise als Ausgangspräparate zur Darstellung chemisch reinen Tellurs und für Untersuchungen über die Derivate desselben eignen, kommen zunächst nur zwei, nämlich die Tellursäure und das basische Tellurnitrat in Betracht.

Die beständigste Tellurverbindung ist allerdings ohne Zweifel das Tellurdioxyd; da sich dasselbe aber absolut rein nur aus den eben genannten Derivaten erhalten läfst, kann es in den Bereich dieser Betrachtungen nicht mit hineingezogen werden.

Nach meinem Dafürhalten gebührt unter diesen beiden Körpern der Tellursäure unbedingt der Vorzug und zwar aus folgenden Gründen:

Bei der Darstellung des basischen Tellurnitrats, welchem Klein und Morel[2] die Formel $4TeO_2.N_2O_5.1^1/_2H_2O$ zuerteilten, das aber nach den Untersuchungen von Norris, Fay und Edgerly,[3] sowie P. Köthner[4] krystallwasserfrei ist und durch Auflösen von Tellur in 60—70° warmer Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.255 erhalten wird, mufs äufserst sorgfältig auf die Einhaltung obiger Temperatur und die Stärke der Säure, welche letztere stets in grofsem Überschusse vorhanden sein mufs, geachtet werden, da sonst Mifserfolge nicht ausbleiben; steigt nämlich beim Eindampfen der salpetersauren Lösung zur Krystallisation die Temperatur nur um einige wenige Grade, oder ist nicht genügend Salpetersäure zur Lösung des Tellurs vorhanden gewesen, so zersetzt sich das Reaktionsgemisch unter Ausscheidung von Tellurdioxyd und an eine konstante Zusammensetzung der Krystalle ist dann naturgemäfs nicht mehr zu denken.

Aus Wasser ist das Nitrat nicht umkrystallisierbar, da es sich dabei unter Abscheidung von Dioxyd zersetzt, dagegen läfst es sich

---

[1] l. c.
[2] *Compt. rend.* **102**, 47.
[3] *Amer. Chem. Journ.* **23** (1900), 105.
[4] l. c.

durch Auflösen von Salpetersäure und Wiederabdampfen der Lösung bei 70° reinigen.

Dies ist der gröfste Übelstand bei der Anwendung des Nitrats im Vergleich zu der Tellursäure, welche sich in fast allen Verhältnissen in Wasser löst, und sich auch aus wässerigen Lösungen in hervorragend reinem Zustande erhalten läfst; ihr Krystallisationsvermögen ist zum mindesten das gleiche, wie das des Nitrats. Aufserdem ist meiner Ansicht nach die Darstellung der Tellursäure nicht zeitraubender oder mit mehr Schwierigkeiten verbunden, als die Gewinnung des Tellurnitrats; man kann ganz bequem in 2 bis 3 Tagen 1 kg Rohtellur auf unreine Tellursäure, deren Umkrystallisation aber auch nicht lange Zeit in Anspruch nimmt, verarbeiten und braucht sich dabei — was mir als ein grofser Vorteil erscheint — um genaue Innehaltung einer Temperatur nicht zu kümmern, da alle Arbeiten auf einem lebhaft siedenden Wasserbade ausgeführt werden.

P. Köthner[1] benutzte zu seinen Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs das basische Nitrat und zieht dasselbe der Tellursäure vor. Doch, da er die Reinheit seiner Präparate mit grofser Sorgfalt durch exakte spektralanalytische Methoden kontrollierte, konnte er auch dem reinsten basischen Tellurnitrate — dargestellt mittels zweimal im Vakuum destillierter, chlorfreier Salpetersäure und rückstandfreiem Wasser unter Vermeidung jeder Quelle, die Verunreinigungen hätte verursachen können — den höchsten Reinheitsgrad nicht zuerkennen. In diesen Proben vermochte er drei charakteristische Linien

$$\lambda\ 3382.5 = Ag,$$
$$\lambda\ 3273.4 = Cu,$$
$$\lambda\ 3246.8 = Cu,$$

im ultravioletten Teile des Funkenspektrums nicht zum Verschwinden zu bringen.

Die gleichen Linien zeigten aber auch die Spektren jenes Tellurs, welches er aus reinster, nach dem Staudenmaier'schen Verfahren[2] dargestellter Tellursäure gewonnen hatte. In diesem beobachtete er aufser den beiden erwähnten Linien noch „andeutungsweise“ zwei schwer erkennbare Linien

---

[1] l. c.
[2] l. c.

λ 2834.4 Sb?, Intensität: sehr schwach
λ 2740.1 Sb , Intensität: sehr schwach } schwer erkennbar,

von sehr schwacher Intensität, welche dem Antimon anzugehören schienen. Dies ist jedoch der einzige Grund, den KÖTHNER gegen die Reinheit der Tellursäure geltend machen kann, und es erscheint mir dieser Grund im Hinblick auf die maſslose Schärfe spektralanalytischer Untersuchungsmethoden durchaus hinfällig, da dieselben die Genauigkeitsgrenzen chemisch analytischer Arbeiten weit überschreiten, wie man sie bei exaktesten Atomgewichtsbestimmungen verlangen muſs.

Nach eingehender Prüfung aller dargelegten Gesichtspunkte und auf das Ergebnis zahlreicher, präparativer Versuche gestützt, entscheide ich mich für die Verwendung der Tellursäure als Ausgangsmaterial zur Darstellung sämtlicher reinen Tellurpräparate.

Was nun die Bereitung von chemisch reinem Tellur anbelangt, so ist aus dem Vorhergesagten ersichtlich, daſs man dazu von einer Tellurverbindung ausgehen muſs, welche man leicht in reinem Zustande erhalten kann; ob man dafür nun die Tellursäure, welche ich als das geeignetste Produkt empfehle, oder das basische Tellurnitrat, dem KÖTHNER den Vorzug giebt, anwendet, bleibt natürlich jedem Forscher freigestellt.

Zur Gewinnung des Tellurs selbst stehen zwei Wege zur Verfügung und zwar kann man entweder das Tellur aus Lösungen einer der beiden obengenannten Verbindungen mit Schwefeldioxyd, Hydrazinhydrat oder irgend einem anderen, ähnlich wirkenden Reduktionsmittel ausfällen und das niedergeschlagene Tellur umschmelzen, oder man kann die Tellursäure, ebenso wie das Tellurnitrat, durch Erhitzen in Tellurdioxyd überführen und dieses durch Erhitzen im Wasserstoffstrome zu metallischem Tellur reduzieren.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die Reduktion der Tellurverbindungen kann — vorausgesetzt, daſs man nicht Hydrazinhydrat bezw. dessen Chlorhydrat anwendet, welches bekanntlich sämtliche Verbindungen, auch die des sechswertigen Tellurs, glatt reduziert — nur dann stattfinden, wenn die Tellursäure durch länger andauerndes Erhitzen mit Salzsäure zu telluriger Säure reduziert und wenn durch gleiches Verfahren aus dem Tellurnitrat die Salpetersäure entfernt worden ist. Nun löst sich aber andererseits die tellurige Säure

bezw. ihr Anhydrid in Salzsäure zu Tellurchlorid auf, und dieses ist, wie exakte Versuche BRAUNER's gezeigt haben, mit den Wasser- bezw. Säuredämpfen flüchtig; man ist also gezwungen beim Abdampfen gröfserer Mengen von Tellurchlorid, um Verluste an Substanz zu vermeiden, einen Strom trockenen Schwefeldioxyds über die Lösung zu leiten. Ferner ist eine Ausfällung von Tellur in gröfseren Mengen durch Schwefeldioxyd nicht beim ersten Male quantitativ, was zum Teil wohl seinen Grund mit in der unglaublich grofsen Oxydationsfähigkeit des frisch gefällten Tellurs hat,[1] und deshalb ist die Fällung öfters zu wiederholen. Auch das Sammeln des gefällten Tellurs auf einem Filter und das Auswaschen des Produktes ist infolge seiner leichten Oxydierbarkeit mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Das sich hierbei bildende Tellurdioxyd wird dann natürlich beim Umschmelzen mit in das reine Tellur hineingeschmolzen, woher sich auch der geringe Tellurgehalt des Handelsproduktes ergiebt.

Im allgemeinen ist aus dem soeben Gesagten ersichtlich, dafs diese Methode sehr umständlich und zeitraubend ist, bis sie zu dem gewünschten Resultate führt, nämlich zu chemisch reinem Tellur.

Die zweite Methode, die in der Reduktion des Tellurdioxyds durch Erhitzen im Wasserstoffstrome besteht, ist dagegen viel einfacher auszuführen und führt rascher zu dem gewünschten Ziele.

---

[1] Die sehr exakten Versuche, welche ich seiner Zeit zur Atomgewichtsbestimmung des Tellurs ausführte, haben mich gelehrt, dafs es recht wohl möglich ist, Tellur aus vollkommen neutralen Lösungen durch Hydrazinhydrat schon bei der ersten Fällung quantitativ niederzuschlagen, wenn man nur einige Vorsichtsmafsregeln, welche ich in *Lieb. Ann.* 320, 52—65 angegeben habe, genau befolgt. Arbeitet man dagegen in sauren Lösungen, wie z. B. mit Lösungen des Tellurchlorids, und gebraucht man noch dazu Schwefeldioxyd als Reduktionsmittel, so hat man immer mit Mifserfolgen zu rechnen, die eine abermalige Fällung des Tellurs beanspruchen. Diese Erscheinung dürfte wohl dadurch ihre Erklärung finden, dafs, wie ich weiter oben zeigen werde, frisch gefälltes Tellur selbst unter Salzsäure oxydabel ist; die sich oxydierenden Mengen gehen natürlich sofort wieder in Lösung und verursachen die falschen Resultate. Andererseits oxydiert sich das abfiltrierte Tellur auch sehr leicht auf dem Filter und beim Auswaschen geht dann natürlich das durch die verdünnte Salzsäure gelöste Tellurdioxyd mit durch das Filter; hat man nämlich ganz exakt gearbeitet und die salzsaure Lösung solange mit Schwefeldioxyd behandelt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, so findet man beim Prüfen des Filtrates nur selten noch geringe Spuren von Tellur, dagegen merkliche Mengen im Waschwasser.



Man arbeitet am besten folgendermaſsen:

Eine Menge reinster Tellursäure wird in einem Platintiegel, den man zur Vermeidung der reduzierenden Flammengase noch extra in einen gröſseren Porzellantiegel stellt, durch langsame Steigerung der Temperatur zuerst in einem Trockenschranke entwässert — bei raschem Erhitzen schmilzt die gepulverte Säure in ihrem Krystallwasser, welches bei weiterem Erhöhen der Temperatur durch Spritzen Verluste herbeiführt — und schlieſslich durch Erhitzen über einen starken Bunsenbrenner in reines Tellurdioxyd übergeführt. Dieses letztere wird nun in kleine Porzellanschiffchen verteilt und in einer Verbrennungsröhre unter Erhitzen durch einen lebhaften Strom reinen Wasserstoffgases reduziert.[1] Nach meinen Beobachtungen ist es sehr rätlich, bei dieser ersten Reduktion einen recht lebhaften Gasstrom anzuwenden und die Schiffchen im Rohre schief zu stellen, so daſs hierdurch gleichzeitig ein Abflieſsen des gebildeten Tellurs bewerkstelligt wird.

Das so gebildete Tellur ist selbstverständlich noch nicht ganz rein, sondern enthält meist noch Spuren von Dioxyd, welches von den metallischen Kugeln des Präparates eingeschlossen wird. Zur weiteren Reinigung wird es noch mehrmals im Wasserstoffstrome umdestilliert; alsdann erhält man aber ein Präparat, das wohl den höchsten Anforderungen genügen dürfte und nun erst zu wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt werden kann.

Auf diese Weise gewonnen, stellt das Tellur meist längliche Kügelchen dar, da die kleinen Krystalle während der Destillation zusammenflieſsen, ist von zinnweiſser Farbe und läſst sich leicht zu einem grauen, metallglänzenden Pulver zerdrücken; zur einfacheren Handhabung kann nun dieses Tellur nochmals und zwar diesmal nach der von P. Köthner[2] ausführlich beschriebenen Methode umgeschmolzen und in Stäbchen geformt werden.

Ein so bereitetes Tellur wurde sorgfältigst qualitativ und quantitativ untersucht; auf chemischem Wege war nicht die geringste

[1] Es empfiehlt sich, den Wasserstoff, welchen man sich aus reinem Zink und destillierter Schwefelsäure bereitet, auf jeden Fall vor dem Einleiten in die Röhre noch durch mehrere Waschflaschen, welche der Reihe nach Kalilauge, Kaliumpermanganat, Silbernitrat und konzentrierte Schwefelsäure enthalten, zu leiten, um ein möglichst reines Gas zu erhalten.

[2] l. c.

Spur irgend einer Verunreinigung zu benutzen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.9825 g Substanz enthielten 0.9823 g = 99.98 % Tellur.
II. 0.4555 g Substanz enthielten 0.4560 g = 100.11 % Tellur.

Die Darstellung chemisch reinen Tellurdioxyds geht aus dem oben Gesagten deutlich hervor; zur Reinigung schmilzt man das beim Erhitzen der Tellursäure bis zur Gewichtskonstanz erhaltene Produkt am besten in einer Röhre unter Durchleiten eines langsamen Stromes trockener, gereinigter Luft, wobei es zum Teil, aber nur sehr schwierig sublimiert.

Die Analysen eines auf solchem Wege erhaltenen reinen Dioxyds ergaben folgende Resultate:

I. 0.7793 g Substanz ergaben 0.6234 g Tellur.
II. 0.3990 g Substanz ergaben 0.3184 g Tellur.

Berechnet für TeO_2:	Gefunden:	
79.90 % Te	I. 80.00	II. 79.80 % Te.

Eigenschaften des chemisch reinen Tellurs.

Bekanntlich herrscht immer noch die Meinungsverschiedenheit der Herren Retgers und Muthmann bezüglich der Löslichkeit des Tellurs in Methylenjodid.

J. W. Retgers hatte bei seinen Untersuchungen über „die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloïde in Jodmethylen“ gefunden,[1] dafs fein zeriebenes Tellur beim Digerieren mit warmem Methylenjodid unter Braunfärbung der Flüssigkeit in Lösung ginge, und er hatte nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels undurchsichtige, graue, lebhaft metallglänzende Körnchen, die teilweise Krystallumrisse zeigten, erhalten. Es wäre also damit das erste eigentliche Lösungsmittel für Tellur gefunden worden; denn, obwohl sich ja Tellur, wie bekannt, auch in heifser Kalilauge und in Schwefelsäure auflöst und sich beim Erkalten oder Verdünnen wieder als Tellur abscheidet, sind dies doch eigentlich keine physikalischen Lösungen, indem das Tellur in den beiden Flüssigkeiten

[1] *Z. anorg. Chem.* 3, 343—350.

in eine neue Verbindung umgesetzt wird, welche sich infolge ihrer Unbeständigkeit rasch wieder zersetzt und Tellur als solches abscheidet.

STAUDENMAIER[1] teilte kurz darauf im Auftrage MUTHMANN's mit, dafs sich reines Tellur in reinem Jodmethylen nicht im geringsten löse und nur von jodhaltigem Jodmethylen unter Braunfärbung der Flüssigkeit aufgenommen werde; beim Abdampfen der Lösung zur Trockene und beim Erhitzen des Rückstandes entwickelten sich reichliche Joddämpfe.

In einer darauf erschienenen Besprechung wies RETGERS[2] wiederholt darauf hin, dafs er an seinem Befunde festhalten müsse, da seine Versuche mit gereinigtem Jodmethylen die Richtigkeit seiner Angaben bestätigt hätten; eine Erklärung für die Art der Lösung stellte er in Aussicht.

Ich habe zur Klärung dieser Angelegenheit diesbezügliche Versuche angestellt, nach welchen die Angaben von RETGERS, der leider kurz nach der letzten erwähnten Publikation verstorben ist, auf Richtigkeit beruhen, nämlich dafs reines Tellur wirklich von reinem Methylenjodid[3] in Spuren gelöst wird, wenn man die Mischung schwach erwärmt.

Die Angabe STAUDENMAIER's, dafs sich beim Erhitzen der zur Trockene verdampften Lösung reichliche Mengen von Joddämpfen verflüchtigen, ist zwar ganz richtig, doch läfst sich damit gegen die Löslichkeit des Tellurs in Methylenjodid gar nichts beweisen, denn es ist ja bekannt, dafs beide Jodverbindungen des Tellurs, sowohl TeJ_2, als auch TeJ_4 beim Erhitzen leicht Jod abgeben, und es ist klar, dafs eine der beiden Jodverbindungen hier vorliegen mufs.

Meiner Ansicht nach braucht man sich gröfseren Spekulationen über diesen Lösungsprozefs nicht hinzugeben, sondern dasselbe verläuft einfach folgendermafsen:

Bekanntlich ist das Methylenjodid in der Wärme leicht zersetzlich und andererseits ist das Tellur mit einer sehr grofsen Affinität zu den Halogenen begabt; bringt man nun beide in Reaktion miteinander, so wird das Tellur bei dem Erwärmen des Lösungsmittels

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 218.

[2] *Z. anorg. Chem.* 12, 114.

[3] Das käufliche Methylenjodid wurde in der von RETGERS (l. c.) angegebenen Weise durch Schütteln mit Kalilauge und dann noch mit Quecksilber von jeder Spur freien Jods gereinigt.

nicht als solches, sondern als Jodtellur in Lösung gehen, woher wohl auch die Braunfärbung der Flüssigkeit herstammen dürfte. Die von Retgers beobachteten grauen, lebhaft metallglänzenden Körnchen werden daher auch weiter nichts als Jodtellur gewesen sein, welches wir schon öfter in solcher Ausscheidung erhalten haben. Verdampft man nun diese Lösung zur Trockene, und erhitzt man dann den so erhaltenen Niederschlag, der wohl aus überschüssigem Jod und Jodtellur bestehen mufs, so verflüchtigt sich natürlich zuerst das Jod, während nach und nach mit den Joddämpfen auch das Tellur, von diesen eingehüllt oder als Dijodid sublimierend, entweicht.

Eine physikalische Lösung scheint also hier nicht stattzufinden, sondern nur eine chemische; im übrigen dürfte der ganze Prozefs kaum von praktischer Bedeutung, selbst nicht für die Untersuchungen über den Isomorphismus von Schwefel, Selen und Tellur sein, da die Löslichkeit eine äufserst geringe — 100 g Methylenjodid lösen 0.1 g Tellur — ist.

Im übrigen ist über das Verhalten des chemisch reinen Tellurs noch folgendes zu bemerken:

1. Es ist selbst in fein gepulvertem Zustande der Oxydation durch die Luft nicht zugänglich, wodurch es sich von dem frisch gefällten Tellur sehr unterscheidet.

Zum Beweise hierfür wurde folgender Versuch angestellt: Zwei Proben von a) frisch gefälltem, gut ausgewaschenem und im Exsikkator getrocknetem und von b) durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigtem und hinterher fein geriebenem Tellur wurden in zwei Bechergläser gebracht und einen Tag lang offen an der Luft stehen gelassen; nach Verlauf dieser Zeit wurden beide Bechergläser mit verdünnter Salzsäure angefüllt, und abermals 24 Stunden sich selbst überlassen. Hierbei zeigte es sich schon, dafs die über der Probe a) stehende Salzsäure sich deutlich gelb gefärbt hatte, während die über Probe b) vollkommen farblos geblieben war. Nach dem Filtrieren wurden beide Flüssigkeiten eingeengt und mit Natriumbisulfitlösung energisch gekocht. Hierbei zeigte es sich, dafs das frisch gefällte Tellur sich merklich oxydiert hatte und infolgedessen bei dem Aufkochen mit dem Reduktionsmittel Tellur abschied

während das Filtrat des destillierten Materiales vollkommen ungetrübt blieb.

2. Es löst sich mit gröfster Leichtigkeit in verdünnter, angewärmter Salpetersäure auf, doch fällt viel Wasser aus einer solchen Lösung — wie ich entgegen der vielen Litteraturangaben bemerken mufs — nur sehr selten, wenn man gerade die richtige Konzentration getroffen hat, tellurige Säure aus; auf jeden Fall empfiehlt es sich, zur Gewinnung der letzteren die Flüssigkeit möglichst vorsichtig mit kohlensaurem Ammoniak zu neutralisieren — ein Überschufs von Ammoniak führt zur Bildung von Ammoniumtellurit — und den erhaltenen, weifsen Niederschlag durch Dekantation mit Wasser zu reinigen.

3. In einigen Handbüchern findet man die Angabe, dafs bei der Oxydation des Tellurs mittels Salpetersäure neben Tellurdioxyd auch geringe Mengen von Tellursäure entstehen; ein Versuch bestätigt jedoch diese Angabe nicht, da eine Probe des Produktes, wie es beim Abdampfen einer salpetersauren Lösung des Tellurs bis zur Trockene entsteht, mit heifsem Wasser ausgekocht, nach dem Filtrieren mit Hydrazinhydrat, dem empfindlichsten Reagens auf Tellur, versetzt, vollkommen klar blieb.

Auch geht dies wohl schon aus der Bildung des Tellurnitrats hervor, welches doch sicher nicht in so hervorragender Reinheit erhalten werden könnte, wenn es mit Tellursäure verunreinigt wäre, die sich bekanntlich aus der salpetersauren Lösung sofort abscheiden würde.

4. Das chemisch reine Tellur löst sich mit prachtvoll roter, reiner Farbe in heifser, konzentrierter Schwefelsäure auf; die Lösung zersetzt sich beim Verdünnen mit Wasser bekanntlich sofort wieder zu Tellur und Schwefelsäure, während die Rotfärbung verschwindet; bei lebhaftem, länger andauerndem Erhitzen bis zum Sieden entfärbt sich die rote Auflösung unter schwacher Entwickelung von Schwefeldioxyd und unter Abscheidung einer weifsen, sich schwer zu Boden setzenden Krystallmasse, welche bisher als Tellurdioxyd angesprochen wurde.

Bei Wiederholung dieser Versuche fand ich aber, dafs diese weifse Krystallabscheidung schwefelsäurehaltig ist, wenn man über-

schüssige konzentrierte Schwefelsäure bei der Bereitung der Lösung anwendet und sorgfältig jede Spur von Wasser bei der Reinigung des Produktes vermeidet.

Die älteren Forscher (Berzelius u. a.) hatten das Produkt nach dem Abgiefsen der Schwefelsäure mit Wasser ausgekocht und so analysiert; ich verfuhr dagegen zur Isolierung des Produktes folgendermafsen:

Chemisch reines Tellur — das reinste Präparat, welches mir zur Verfügung stand und durch wiederholtes Umdestillieren im Wasserstoffstrome sorgfältigst gereinigt war — wurde in der fünfzigfachen Menge heifser, konzentrierter — nicht rauchender — Schwefelsäure gelöst und so lange über einer grofsen Bunsenflamme über einem Asbestdrahtnetz erhitzt, bis die Lösung vollkommen farblos geworden war und ein reichlicher Niederschlag sich zu Boden gesetzt hatte. Da auf diese Weise ein direktes Sieden der Schwefelsäure nicht eintreten konnte, war auch nur eine geringe Entwickelung von Schwefeldioxyd bemerkbar. Die noch heifse Flüssigkeit wurde nun so rasch als möglich über gereinigte Gaswolle abfiltriert und der Rückstand mit angewärmter konzentrierter Schwefelsäure auf die Gaswolle gebracht und nachgewaschen. Alle Operationen wurden so schnell wie nur irgend möglich ausgeführt, um eine Anziehung von Feuchtigkeit nach Kräften zu verhindern. Nachdem die letzten Reste der Schwefelsäure abgelaufen waren, wurde der geräumige Trichter sofort vollkommen mit wasserfreiem, absolutem Alkohol angefüllt und durch Wiederholung dieser Operation die Schwefelsäure vorläufig soweit als angängig entfernt. Nach ungefähr dreifsigmaligem Anfüllen des Trichters mit Alkohol wurde der Rückstand vorsichtig in einen Erlenmeyerkolben gebracht und in diesem durch fortgesetztes Schütteln und Dekantieren mit immer wieder erneuertem Alkohol von der noch anhängenden Schwefelsäure befreit; dies wurde so lange fortgesetzt, bis der ablaufende Alkohol, mit Wasser und verdünnter Salzsäure heftig aufgekocht, auf Zusatz von Baryumchloridlösung keinen Niederschlag mehr erzeugte.

Nun erst wurde das Präparat vermittelst reichlicher Mengen absoluten Alkohols auf ein Papierfilter gespült, dieses nochmals kräftig mit Alkohol ausgewaschen und dann sofort in einen mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllten Exsikkator gebracht, worin es mehrere Tage — das zur quantitativen Analyse benützte drei Wochen lang — getrocknet wurde.

Eine qualitative Untersuchung ergab neben Tellur die Anwesenheit von Schwefelsäure; indessen ist es anscheinend doch nicht möglich, ein ganz reines Präparat zu erhalten, da sich einerseits schon durch die Entwickelung von Schwefeldioxyd eine Oxydation des Tellurs, die zur Entstehung von überschüssigem Dioxyd führt, bemerkbar machte, und andererseits Feuchtigkeit trotz aller aufgewandten Mühe sich doch nicht ganz verhindern und ausschliefsen läfst.

Immerhin zeigten aber die Bestimmungen, dafs es sich bei dem erhaltenen Produkte nicht um Tellurdioxyd handeln kann, sondern um eine Schwefelsäureverbindung, welche ich zu meinem Erstaunen als Pyrotellurylsulfat $SO_3.2TeO_2$ ansprechen mufste, welches auf andere Weise durch Auflösen von telluriger Säure in heifser Schwefelsäure erhalten worden ist.[1]

Die quantitativen Analysen führten nämlich zu folgenden Resultaten:

I. 0.2607 g Substanz ergaben 0.1450 g $BaSO_4$.
II. 0.1335 g Substanz ergaben 0.0867 g Te.

Berechnet für $SO_3.2TeO_2$:	Gefunden:
20.04 % SO_3	19.08 % SO_3
63.67 % Te	64.94 % Te.

Wie bereits oben bemerkt, läfst der um 1 % zu hoch gefundene Wert für Tellur auf eine Anwesenheit von entstandenem, überschüfsigem Tellurdioxyd schliefsen.

Unter dem Mikroskope zeigt sich die Substanz ausgezeichnet prismenartig unter Zwillingsbildung krystallisiert; leider konnte ich eine ausführliche krystallographische Untersuchung wegen der geringen Mengen Substanz nicht mehr beginnen.[2]

In Salzsäure löst sich die Substanz mit der gröfsten Leichtigkeit auf; ebenso leicht wird sie beim Erhitzen mit Wasser vollkommen in ihre Komponenten, Tellurdioxyd und freie Schwefelsäure zersetzt.

---

[1] Siehe KLEIN und MOREL, *Compt. rend.* **100**, 1140; sowie KLEIN, *Compt. rend.* **99**, 326 und 540; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 463.

[2] Die krystallographische Bestimmung dieser Substanz ist, wie ich nach Abfassung des Manuskriptes von Herrn BRAUNER erfahre, bereits von VRBA (*Zeitschr. f. Krystallographie* **19**, 1 ff.) ausgeführt worden.

5. Was nun noch die Verbindungen des Tellurs mit Cyankalium anbetrifft, so mufs ich erklären, dafs es mir trotz vielfacher Versuche bisher noch nicht gelungen ist, eine wohlcharakterisierte Verbindung, etwa analog KCNSe, zu erhalten.

Shimose,[1] welcher zuerst über die Löslichkeit des Tellurs in wässeriger Cyankaliumlösung Mitteilung gemacht hat, giebt dabei an, dafs das Tellur aus solchen Lösungen wohl durch Salzsäure, aber nicht durch alkalische Traubenzuckerlösung gefällt werde. Angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dafs eine filtrierte Lösung von Tellur in Cyankaliumlösung durch alkalische Traubenzuckerlösung beim Aufkochen ebenso glatt wie alle anderen Tellurverbindungen reduziert wird. Eine Analogie wie der oben erwähnten, durch Traubenzucker nicht reduzierbaren Selenverbindung, scheint also ausgeschlossen. Die Versuche in dieser Hinsicht werden fortgesetzt werden.

Interessant ist das Verhalten löslicher Tellurverbindungen gegen Rhodansalze, über welches vorläufig kurz folgendes mitgeteilt sei:

Beim Mischen konzentrierter wässeriger Lösungen von Tellursäure und Rhodansalzen scheint eine Verbindung zu entstehen; läfst man solche Mischungen im luftverdünnten Raume freiwillig eintrocknen, so entsteht häufig ein fest an der Glasschale haftender, amorpher Niederschlag von weifser Farbe, der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Werden die Lösungen der Komponenten höchst konzentriert angewandt, so bildet sich ein schöner gelber, amorpher Niederschlag, welcher in seinem Verhalten dem vorigen sehr ähnelt; daneben erhält man in diesem Falle sehr geringe Mengen von wasserklaren Kryställchen, die aber sehr unbeständig sind und bei dem Versuche, sie zu isolieren, an der Luft sofort beim Herausnehmen aus der Mutterlauge zerfliefsen. Vermutlich stellen sie eine Doppelverbindung der beiden Ausgangssubstanzen dar, indessen war bis jetzt wegen ihrer Zersetzlichkeit eine nähere Untersuchung noch nicht möglich.

Erhitzt man die Mischungen, so fällt sofort ein gelber amorpher Niederschlag aus, der indessen noch nicht als einheitliche Substanz erhalten werden konnte; der Niederschlag läfst sich mit Wasser und Alkohol ohne sichtliche Zersetzung auswaschen, ist in verdünnten Säuren und Alkalien vollständig unlöslich, löst sich aber bei

[1] *Chem. News* **49**, 27 u. 157.

längerem Digerieren in warmem Königswasser glatt auf; mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, färbt sich der getrocknete Niederschlag sofort blafsgelb und geht bei starkem Erhitzen, wobei sich die Säure kurze Zeit gelb färbt und dann wieder farblos erscheint, in Lösung. Diese letztere wird durch Hinzufügen von viel Wasser selbst bei mehrtägigem Stehen nicht verändert.

Kocht man den trockenen Niederschlag mit rauchender Salpetersäure auf, so hinterbleibt ein weifser, feinkörniger Niederschlag, der von verdünnter Salpetersäure langsam aufgenommen wird; Silbernitrat ist auf die Lösung dieses Produktes ohne Einwirkung. Durch die qualitative Analyse wurde der Rückstand als reines Tellurdioxyd erkannt.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge färbt sich der Niederschlag tieforangerot und geht infolge Zersetzung teilweise in Lösung.

Aufserdem zeigt der gelbe Körper noch folgende Reaktionen: Beim gelinden Erhitzen im Rohr schwärzt er sich und verliert dabei 15—20 $^0/_0$ an Gewicht; bei weiterem Erhitzen schmilzt er dann zu orangegelben Tröpfchen von Tellurdioxyd, die beim Erkalten wieder weifs werden. Mit Soda auf der Kohle geschmolzen giebt er die Heparreaktion und entwickelt beim Erwärmen mit Ätzkali Ammoniakdämpfe.

Beim Verdünnen des salpetersauren Auszuges mit Wasser und Versetzen mit Silbernitratlösung entsteht eine weifse Trübung, die beim Übersättigen mit Ammoniak wieder verschwindet.

In heifser konzentrierter Cyankaliumlösung ist der gelbe Körper löslich und anscheinend erleidet eine solche Lösung beim Zufügen von Salzsäure aufser der Zersetzung des Cyankaliums keine Veränderung; dafs aber eine solche trotzdem eingetreten ist, läfst sich aus dem Verhalten der verschiedenen Lösungen gegen Schwefelwasserstoff erkennen. Die reine Cyankaliumlösung des Körpers wird nicht gefällt, dagegen wird aus der mit Salzsäure versetzten sofort ein brauner, sich bald schwärzender Niederschlag abgeschieden, welcher sich zum Unterschiede von dem ursprünglichen Ausgangsprodukt leicht in Schwefelammonium, aus welchem er durch verdünnte Schwefelsäure orangefarbig in der Kälte oder kaffeebraun in der Hitze wieder ausgefällt wird.

Trägt man in geschmolzenes Kalium- oder Ammoniumrhodanat eine konzentrierte Lösung von Tellursäure ein, so bildet sich der-

selbe gelbe Körper, der sich aber unter diesen Umständen infolge der hohen Temperatur gewöhnlich rasch dunkel färbt.

Wie oben bereits bemerkt, konnte bis jetzt ein einheitliches Produkt noch nicht isoliert werden; der Tellurgehalt schwankt zwischen 65—70 %, ebenso der Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in weiteren Grenzen.

Da auch das Selen eine derartige, schön rot gefärbte Verbindung liefert, werden die Versuche über die Produkte fortgesetzt.

Herrn F. Flury spreche ich auch an dieser Stelle für seine bewährte Hilfe meinen besten Dank aus.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Februar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1902.

Über kolloïdales Tellur.

Von

A. Gutbier.

Vor kurzer Zeit habe ich eine Methode beschrieben,[1] mittels welcher man auf chemischem Wege zu einem äufserst beständigen, blauen, flüssigen Hydrosol des Goldes gelangt, welches demjenigen von Bredig, durch elektrische Zerstäubung dargestellten, vollständig entspricht und sich von den übrigen, auf chemischem Wege dargestellten Goldsolen durch die blaue Färbung unterscheidet.

Es ist mir nun gelungen, durch Reduktion mit sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung, auch das bisher unbekannte Hydrosol des Tellurs, sowohl in festem, als auch flüssigem und äufserst haltbarem Zustande zu erhalten, worüber im folgenden Mitteilung gemacht sei.

Zur Darstellung des flüssigen Tellurhydrosoles kann man entweder von dem Tellurdioxyd oder der Tellursäure ausgehen; als Ausgangsprodukt ist entschieden die Tellursäure vorzuziehen, da man bei Anwendung derselben in rein wässeriger Lösung arbeiten kann, und somit keine Elektrolyte vorhanden sind, welche auf die Bildung des Hydrosoles störend einwirken könnten. Bei der Benützung von Tellurdioxyd als Ausgangssubstanz tritt der Übelstand hervor, dafs man in salzsaurer Lösung arbeiten mufs und diese Lösung nicht soweit, als es zur Erzielung befriedigender Resultate nötig, mit Wasser verdünnen kann, da das Tellurdioxyd ja bekanntlich durch viel Wasser aus seinen Lösungen abgeschieden wird. Immerhin gelingt es aber auch, aus solchen sauren Lösungen das flüssige Hydrosol des Tellurs zu erhalten, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Lösung in dem Momente, wo die Reduktion gerade erfolgt ist, mit einer genügend grofsen Menge Wassers zu

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 31, Heft 3.

verdünnen; doch ist in diesem Falle eine Gelbildung nicht ganz zu vermeiden und es ist nicht gelungen, eine von Abscheidung völlig freie Pseudolösung zu erhalten.

Zur Gewinnung eines reinen, durch Gelabscheidung nicht verunreinigten Tellurhydrosols kann ich folgende Methode sehr empfehlen:

Man löst 2—3 g reinste krystallisierte Tellursäure in ca. einem Liter reinsten, destillierten Wassers auf und erwärmt diese Lösung auf dem Wasserbade bis auf 40—50°; höhere Temperatur während der Reduktion anzuwenden, ist zwar nicht direkt schädlich, kann aber unter Umständen, wenn das Wasser und die Gefäfse nicht ganz tadellos rein waren, zur Gelbildung führen.

Die so vorbereitete Lösung wird nun mit einer stark verdünnten Hydrazinhydratlösung (1 : 2000) versetzt. Hierbei tritt schon nach Zugabe der ersten Tropfen des Reduktionsmittels Färbung der Flüssigkeit und somit Hydrosolbildung ein. Man fügt noch tropfenweise soviel von der Hydrazinlösung hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr verändert, und giefst dann das Hydrosol in einen bereits vorbereiteten Dialysator, in welchem man es bis zur völligen Reinigung beläfst.

Das ungereinigte Hydrosol kann nicht filtriert werden, da es sich hierbei zum gröfsten Teile in das Gel zersetzt.

Was nun die Eigenschaften des gereinigten, flüssigen Tellurhydrosoles anbetrifft, so ist darüber folgendes zu erwähnen:

Es existiert in zwei verschiedenen Modifikationen und zwar in einer b r a u n e n und einer b l a u g r a u e n, welche oftmals sogar s t a h l b l a u erscheint, dann sich aber bald zersetzt.

Die braune Modifikation wird immer bei der Reduktion der Tellurdioxydlösungen und manchmal auch bei der Reduktion von Tellursäurelösungen erhalten, während die graublaue und namentlich die leicht zersetzliche stahlblaue Modifikation nur bei der Anwendung von Tellursäurelösungen erhalten wurden. Gesetzmäfsigkeiten für diese interessante Erscheinung konnten bisher noch nicht gefunden werden und eine bestimmte Entscheidung über die Frage, ob diese Farbenunterschiede durch die Art der Suspension oder durch die Gegenwart einer anderen Tellurmodifikation bedingt sind, kann ja bei unserer heutigen Kenntnis über den kolloïden Zustand der Elemente überhaupt noch nicht gegeben werden.

Im auffallenden Lichte zeigen die Hydrosole eine von Braun in Blau spielende Fluorescenz, während sie im durchfallenden Lichte ganz klar und durchsichtig sind. Sie lassen sich durch Wasser in beliebigem Grade verdünnen und andererseits auch durch Kochen konzentrieren; durch Schütteln der Flüssigkeiten mit Tierkohle und auch mit Schwerspat wird Gelbildung erzeugt und das Filtrat von so behandelten Lösungen stellt nur noch reines Wasser dar.

Gegen Elektrolyte sind diese Pseudolösungen sehr empfindlich und werden von allen ohne Ausnahme zersetzt; besonders energisch wirkt Chlorammoniumlösung. Durch Papierfilter können sie in verdünntem Zustande ohne Zersetzung filtriert werden, während die durch Kochen konzentrierten Hydrosole während oder bald nach dieser Operation koagulieren.

Interessant erscheint mir, auch für die Theorie der Kolloïde, die Thatsache, dafs man bei Anwendung der, zur völligen Reduktion notwendigen, berechneten Menge Hydrazinhydratlösung nur einen geringen Teil des Tellurs in das Hydrosol überführen kann und hierbei die Hauptmenge des Elementes als Hydrogel — zum kleinsten Teil ist dieses allerdings mit festem Hydrosol gemengt, welches durch erneute Zugabe von Wasser in Lösung gebracht werden kann — abgeschieden wird, während bei Anwendung von mehr als der zur Reduktion berechneten Menge Hydrazinhydratlösung das flüssige Hydrosol nur vorübergehend gebildet und dann selbst während der Dialyse sämtliches Tellur als Hydrogel abgeschieden wird. Das flüssige Hydrosol kann also nur dann in haltbarem Zustande gewonnen werden, wenn die Reduktion nicht vollkommen zu Ende geführt worden ist.

Bei langsamem Verdunsten der flüssigen Tellurhydrosole über konzentrierter Schwefelsäure in einem Vakuumexsikkator wird ein mattgrauer Rückstand erhalten, der aber wieder nur zum geringsten Teile aus dem festen Hydrosole des Tellurs besteht; die Hauptmenge des in der ursprünglichen Lösung enthaltenen Elementes geht also beim Eintrocknen in das Hydrogel über. Durch Erhitzen des trockenen Rückstandes auf 105° wird auch das in ihm enthaltene feste Hydrosol, dessen Existenz durch die beim Übergiefsen mit kaltem, destilliertem Wasser letzterem erteilte Färbung nachgewiesen wurde, in das Hydrogel übergeführt und die so behandelte Masse ist dann vollständig unlöslich geworden.

Bei schnellerem Eindunsten der Hydrosole, wie es über Phosphorpentoxyd im Vakuum erreicht wird, zersetzen sich die Lösungen noch vor dem vollständigen Vertrocknen sehr rasch unter Abscheidung eines metallglänzenden Tellurspiegels.

Einen Niederschlag, der nur aus dem festen Hydrosole des Tellurs bestand, haben wir bisher nur einmal unter den Händen gehabt und zwar bei einer mifslungenen quantitativen Analyse der Tellursäure; das ausgeschiedene amorphe Tellur war durch einen NEUBAUER'schen Platintiegel filtriert worden und ging während des Auswaschens mit lauwarmem Wasser mit blauer Farbe vollständig in Lösung.

Erwähnen möchte ich noch, dafs es Herrn C. PAAL gleichzeitig und unabhängig von mir gelungen ist, ebenfalls sowohl die festen, als auch die flüssigen Hydrosole sowohl der braunen, als auch der blauen Modifikation des kolloïdalen Tellurs in einer eigentümlichen Form zu erhalten, nämlich quasi eingehüllt in höhere organische Zersetzungsprodukte des Eiweifses.[1] Solche Hydrosole des Tellurs zeichnen sich namentlich Elektrolyten gegenüber durch eine grofse Beständigkeit aus und entsprichen in wässeriger Lösung den von mir oben beschriebenen Modifikationen des flüssigen Tellurhydrosols. Herr C. PAAL wird hierüber im Zusammenhang mit den übrigen, von ihm auf gleiche Weise dargestellten, Hydrosolen berichten.

Bei diesen Versuchen hat mich Herr F. FLURY bestens unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

[1] Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.*, Heft vom 22. Juni 1902.

Erlangen, Chem. Labor. der Kgl. Universität, im Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1902.

Über einige Vanadinverbindungen von der Form VX_2.[1]

Von

A. Piccini und L. Marino.

In seinen klassischen Untersuchungen über das Vanadin hat Roscoe unter anderem bewiesen, dafs die schwefelsaure Lösung von Vanadinsäure als endgültiges Reduktionsprodukt mit Zink, Cadmium u. s. w. eine lavendelblaue Flüssigkeit giebt, welche das Vanadin in der Form VX_2 enthält, und er hat vermutet; dafs sich ein Sulfat bildet, in welchem der Wasserstoff der Schwefelsäure durch die äquivalente Metallmenge ersetzt wird.[2] Roscoe versuchte nicht das Vanadiumsulfat zu trennen. Der eine von uns hat vor drei Jahren[3] mitgeteilt, dafs es ihm gelungen war, das einfache Sulfat $VSO_4 + 7H_2O$ und die Doppelverbindungen desselben mit dem Ammoniumsulfat $VSO_4.(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ und mit dem Kaliumsulfat $VSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$ in gut krystallisiertem Zustande zu erhalten. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir im einzelnen über die erwähnten und über andere Verbindungen, welche wir bei der Verfolgung und Ausdehnung unserer Versuche dargestellt haben.

Allgemeine Bemerkungen über die Darstellung der Verbindungen VX_2.

Es wäre sehr schwer, diese Verbindungen zu erhalten, ohne die elektrolytische Reduktion anzuwenden; auch bei Anwendung dieses Mittels ist trotzdem die gröfste Vorsicht nötig, um aus den Lösungen und aus den mit demselben in Berührung stehenden Gasräumen die kleinsten Spuren Luft zu entfernen, welche sonst eine rasche Oxydation herbeiführen würden.

---

[1] Aus dem Italienischen übersetzt von A. Miolati.

[2] Researches on Vanadium. Phil. Trans. 1867.

[3] *Z. anorg. Chem.* **19**, 204.

Der Apparat, der uns für die Elektrolyse gedient hat, bestand aus einem 5 cm breiten und 9 cm langen unten zugeschmolzenen Glasrohr, welches oben mit einem Korke verschlossen war, durch welches in der Mitte eine 2.5 cm breite Thonzelle ging, die den Zweck hatte, den Anoden- von dem Kathodenraum zu trennen. In der Nähe der Peripherie ging durch den Korkpfropfen das Zu- und das Ableitungsrohr für das Kohlensäureanhydrid und ein Glasrohr, welches einen Platindraht angeschmolzen trug, an welchem ein breites, die Thonzelle umwickelndes Platinblech angelötet war. Dies letztere diente als Kathode, als Anode wurde dagegen ein kleines Platinblech angewandt, welches in der Thonzelle suspendiert war. Diese, sowie das äufsere Glasrohr waren durch die gleiche Vanadinlösung gefüllt, die bei der Kathode zu den Verbindungen VX_2 reduziert wurde. Als die Farbe der Flüssigkeit anzeigte, dafs die Reduktion vollständig war, nahm man den Korkpfropfen rasch weg und stellte das äufsere Rohr in einem vorher mit Kohlensäureanhydrid gefüllten Schwefelsäureexsikkator, welcher mit der Wasserstrahlluftpumpe gleich evakuiert wurde.

Auf diese Weise konnte man die reduzierten Flüssigkeiten, ohne in Berührung mit Sauerstoff zu kommen, eindampfen. Hatte sich eine genügende Menge Krystalle abgeschieden, so wurden dieselben, indem man stets die Vorsicht hatte, in einer Kohlensäureatmosphäre zu arbeiten, gesammelt, getrocknet und in eingeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, die mit demselben indifferenten Gase gefüllt waren.

Während dem Eindunsten der Lösungen mufs man zu vermeiden suchen, dafs die Flüssigkeiten übersättigt werden, weil sonst sich ein einziger Krystallklumpen bildet, welcher schwer von der eingeschlossenen Mutterlauge befreit werden kann und welcher sich bei der Zerkleinerung trotz der Anwesenheit des Kohlensäureanhydrids auf Kosten des anhängenden Wassers unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Sesquioxydverbindungen oxydiert. Um die Übersättigung zu vermeiden, ist es vorteilhaft, den Exsikkator, in welchem sich die zu krystallisierende Flüssigkeit befindet, von Zeit zu Zeit zu bewegen.

Die Einzelheiten über die Darstellung einer jeden Verbindung und über die zu ihrer Analyse angewandten Methoden, werden in folgendem jedesmal angegeben.

Vanadosulfat,[1] $VSO_4 + 7H_2O$.

3 g Vanadinsäureanhydrid werden mit 2.7 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1.18) und mit so viel Wasser zusammengerührt, dafs ein dicker Teig entsteht; nachdem dieser einige Minuten lang auf dem Wasserbade digeriert hat, fügt man unter Umrühren und nach und nach eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis eine blaue Flüssigkeit entsteht. Man erwärmt letztere, um das überschüssige schweflige Säureanhydrid zu verjagen und um sie zu konzentrieren, man filtriert und bringt, nach Verdünnen auf 20—30 ccm, die Lösung in den elektrolytischen Apparat.

Mit dem Durchgang des Stromes wird die Lösung zuerst grün, dann blau und endlich violett. Die Reduktion ist dann vollständig. Wie oben gesagt worden ist, läfst man die Lösung im Vakuum eindünsten und trennt die Krystalle, so wie sie sich bilden, von der Flüssigkeit ab. Würde man zu lange warten, so würde die Lösung sirupdick werden, die Krystalle würden sich alsdann nicht gut trocknen lassen und ihre Flächen wären gar nicht glänzend.

Um die für die Analyse und für ein vorläufiges krystallographisches Studium nötigen Krystalle von der Mutterlauge zu trennen, haben wir als sehr zweckmäfsig gefunden, auf folgende Weise zu verfahren.

In einer Kohlensäureatmosphäre giefst man die Flüssigkeit so rasch als möglich von den Krystallen ab, sammelt die letzteren

---

[1] Nach der nun erfolgten Darstellung der Salze VX_2, die den Ferro-, Chromo- u. s. w. Salzen entsprechen, und der Salze VX_3 (Alaune u. s. w.), welche der Ferri-, Chromi-, u. s. w. Verbindungen analog sind, macht sich eine neue Nomenklatur der Vanadinverbindungen unentbehrlich (*Gazz. chim. ital.* **22** (a), 55), welche sich zweckmäfsig an derjenigen der Eisen- und Chromverbindungen anlehnen sollte. Wir werden deshalb mit Vanado-, und Vanadiverbindungen die Verbindungen des Typus VX_2 bezw. VX_3 nennen, während für die Verbindungen VX_4 und VX_5 die Bezeichnungen Vanadiumbioxyd bezw. Vanadinsäurederivate vorbehalten bleiben. Dieser Vorschlag läfst viel zu wünschen übrig, aber wir haben keinen besseren und besonders keinen anderen gefunden, welcher mit unseren modernen Ansichten besser im Einklang stünde, ohne Veränderungen in anderen Verbindungsreihen einzuführen, deren Namen nunmehr durch den Gebrauch vollgültig geworden sind. Wir benutzen die Gelegenheit, um zu erklären, dafs die Ausdrücke Vanadintrioxyd und Vanadinpentoxyd für die Verbindungen V_2O_3 und V_2O_5 unserem Erachten nach ungenau und zweideutig sind: es genügt zu bedenken, dafs man auf solche Weise mit dem Namen Chromtrioxyd sowohl (und mit Recht) das Chromsäureanhydrid, CrO_3, als auch (und dies mit Unrecht) das Chromsesquioxyd, Cr_2O_3, bezeichnen konnte.

zwischen gehärtetem Filtrierpapier und trocknet sie durch leichtes Drücken so viel als möglich, indem man achtet, sie nicht zu zertrümmern.

Nachdem man die Krystalle auf diese Weise fast getrocknet hat, bringt man dieselben in eine kleine Krystallisierschale, welche durch kleine Stücke von gehärtetem Filtrierpapier gefüllt wird, und schüttelt unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, so lange, bis jede Feuchtigkeit weggenommen ist.

Die so bereiteten Krystalle behielten während zwei Stunden ihre Farbe und ihren Glanz, und in mit Kohlensäure gefüllten und vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, fingen sie an erst nach zwei Tagen einige grüne Punkte zu zeigen und einige kleine grüne Tropfen zu bilden.

Die Krystalle sind, gleich von der Flüssigkeit weggenommen, rotviolett und nach dem vollständigen Trocknen blauviolett. Wir glauben, daſs dieser Farbenunterschied durch eine kleine Veränderung bedingt ist, welche trotz aller Vorsicht nicht zu vermeiden ist. Sie sind ferner durchsichtig, ihre Flächen sind rauh und die Kante nicht scharf: sie bestehen gewöhnlich aus mehreren Individuen. An der Luft bedecken sie sich nach einigen Stunden mit einer grünen Schicht, sie oxydieren sich allmählich zu VX_3 und zerflieſsen endlich unter Bildung einer grünen sirupdicken Flüssigkeit. Ihr Pulver wird dagegen gleich grün und bildet bald eine klebrige Masse, die ebenfalls zerflieſst.

Die optischen Eigenschaften dieser Krystalle zeigen, daſs sie dem monoklinen System angehören; die Winkelmessungen, obschon sie mit keiner groſsen Genauigkeit ausgeführt werden konnten, haben dasselbe bestätigt und deuten auſserdem auf einen Isomorphismus zwischen Vanadosulfat und dem Melanterit $FeSO_4.7H_2O$ hin. Das Vanadosulfat ist in Wasser sehr leicht löslich: seine im Vakuum und durch ganz luftfreies Wasser hergestellte Lösung ist rein violett, es genügt aber die kleinste Spur Sauerstoff, damit sie blauviolett wird.

Alle Bestandteile des Vanadosulfats wurden direkt bestimmt. Für die Bestimmung des Vanadins wurde Kaliumpermanganat gebraucht, indem man besondere Vorsichtsmaſsregeln anwandte, um eine Einwirkung des Luftsauerstoffs auf dem Produkt aufzuschlieſsen. Man nahm zu diesem Zwecke 100 ccm gekochtes Wasser und fügte 20 ccm Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) nebst etwa $^2/_3$ der nötigen Menge Kaliumpermanganatlösung hinzu; man lieſs nun jetzt die gewogene Substanz in diese Flüssigkeit fallen und unter Umrühren wurde

dann das übrige Permanganat tropfenweise hinzugesetzt, bis die Rosafärbung der Lösung wenigstens eine halbe Minute lang gedauert hatte. Auf diese Weise verwandelte das Kaliumpermanganat das Vanadosulfat momentan in Vanadisulfat (und zum Teil auch in das Sulfat des Bioxyds) um und der Luftsauerstoff konnte nicht mehr schaden. Die Flüssigkeit, welche nun die Vanadinsäure enthielt, wurde in der Wärme mit schwefligem Säureanhydrid reduziert und nach Verjagen des Überschusses von neuem mit Kaliumpermanganat bei 80° titriert. Mit diesen beiden kombinierten Bestimmungen wurde sowohl das Vanadin als auch seine Verbindungsform bestimmt.

Das Wasser wurde bestimmt, indem man dasselbe durch allmähliches Erhitzen, bis zur Dunkelrotglut, der Substanz mit trockenem Natriumkarbonat austrieb und in gewogenen Bimstein-Schwefelsäureröhren auffing. Wenn die Substanz nicht in einer grofsen Menge Soda gleichmäfsig verteilt wird, so entwickelt sich mit dem Wasser auch Schwefelwasserstoff. Um dieser Reduktion mit Sicherheit vorzubeugen, ist es ratsam, dem Natriumkarbonat, welches mit der Substanz in Berührung kommt, etwas trocknes Kaliumbichromat beizumengen.

Die Schwefelsäure wurde mittels Chlorbaryum bestimmt; die kleine Menge Vanadin, welche trotz aller Vorsicht dem Baryumsulfat anhängt, kann durch wiederholte Reinigung des calcinierten und gewogenen Niederschlages entfernt werden.

I. 0.6222 g Substanz verbrauchten bei der ersten Oxydation 66.4 ccm und bei der zweiten 22.8 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.
II. 0.6965 g Substanz gaben 0.5927 g Baryumsulfat.
III. 1.4691 g Substanz lieferten 0.6815 g Wasser.

	Berechnet für $VSO_4.7H_2O$:		Gefunden I		II	III:
V	= 51.2	18.72	a) 18.21	b) 18.76	—	—
SO_4	= 96.06	35.18		—	35.0	—
$7H_2O$	= 126.14	46.15		—	—	46.39
	273.40	100.00				

Zwischen den Werten a) und b) werden wir stets, auch bei den Analysen der anderen Verbindungen, eine Differenz in demselben Sinne und ungefähr von derselben Gröfsenordnung finden. So grofs auch die Vorsichtsmafsregeln, mit welcher man die erste Bestimmung ausführt, sind, so ist es ganz unmöglich, jene Fehler vollständig zu vermeiden, welche eine Verminderung der nötigen Kaliumpermanganatsmenge mit sich bringen.

Ammoniumvanadosulfat, $VSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$.

Um diese Verbindung darzustellen, nimmt man 7 g Ammoniummetavanadat und behandelt dieselben mit 3.7 ccm Schwefelsäure (D = 1.18) und mit der kleinsten nötigen Menge Wassers, um bei Erwärmen auf dem Wasserbade eine klare Lösung zu erhalten. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit dem elektrischen Strom reduziert, und wenn sie rotviolett geworden ist, fügt man unter Umrühren 4 g Ammoniumsulfat hinzu und elektrolysiert noch eine Viertelstunde weiter. Die Flüssigkeit wird darauf mit derselben Vorsicht, wie oben angegeben ist, verdampft und die abgeschiedenen Krystalle werden wie diejenigen des einfachen Vanadosulfats herausgenommen und getrocknet.

Die Krystalle des Ammoniumvanadosulfats sind rotviolett, weniger löslich und an der Luft weniger veränderlich als diejenigen des einfachen Sulfats. Sie lassen sich leichter von der Mutterlauge trennen, weil sie sich abscheiden, bevor jene sirupdick wird, aber sie sind gewöhnlich vielfach und schlecht gebildet. Sie gehören dem monoklinen System und nach dem Ansehen und nach einigen sehr angenäherten krystallographischen Bestimmungen scheinen sie den Doppelsulfaten der sogenannten Magnesiumreihe ähnlich zu sein.

Die Bestimmung der Schwefelsäure und des Vanadins wurde nach den beschriebenen Methoden ausgeführt. Das Ammoniak wurde durch Natron verjagt und als Chlorammonium gewogen, welches vorher bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum und über Kalk getrocknet wurde. Die Substanz, mit vorher geglühter Magnesia usta ponderosa erhitzt, lieferte Wasser und Ammoniak, welches beides in Bimstein-Schwefelsäureröhren aufgefangen wurde; durch Abzug des Gewichtes des Ammoniaks von der gesamten Gewichtszunahme erhält man das Gewicht des Wassers.

Wie man sieht, wurden auch für dieses Doppelsalz alle Komponenten auf direktem Wege bestimmt.

I. 0.4970 g Substanz entfärbten a) 38.2 ccm bezw. b) 12.8 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.
II. 0.6996 g Substanz gaben 0.1942 g Ammonchlorid.
III. 0.4538 g Substanz gaben 0.5408 g Baryumsulfat.
IV. 1.8703 g Substanz gaben 0.5236 g Wasser.

Berechnet für $VSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$:			Gefunden I		II	III	IV:
V	= 51.2	13.21	a) 13.11	b) 13.18	—	—	—
$2NH_4$	= 86.16	9.33	—		9.37	—	—
$2SO_4$	= 192.12	49.57	—		—	49.03	—
$6H_2O$	= 108.12	27.89	—		—	—	27.99
	387.60	100.00					

Kaliumvanadosulfat, $VSO_4.K_2SO_4.6H_2O$.

Es wurden 6 g Vanadinsäureanhydrid genommen, in 4.5 ccm Schwefelsäure (d = 1.18) suspendiert und mit so viel schwefliger Säure behandelt, als nötig war, um die völlige Lösung zu erreichen. Nach dem Verjagen des überschüssigen schwefligen Säureanhydrids wurde die Flüssigkeit durch den elektrischen Strom so lange reduziert, bis sie rotviolett geworden war; man fügte alsdann 11.8 g Kaliumsulfat hinzu, elektrolysierte noch etwa eine Viertelstunde weiter und liefs endlich mit den gegebenen Vorsichtsmafsregeln krystallisieren.

Die Krystalle dieses Doppelsalzes sind weniger gefärbt als diejenigen der entsprechenden Ammoniumverbindung und, wenn sie gut getrocknet sind, auch beständiger. Man kann sie sogar einige Tage lang an der Luft behalten, ohne sie verändert zu sehen; höchstens verwittern sie ein wenig bei sehr trockener Luft; ist dagegen die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt, so werden sie gleich grün und zerfliefsen. Diese Krystalle sind löslicher als die des Ammoniumvanadosulfats, sie gehören dem monoklinen System an und ihre Formen stimmen mit denjenigen der Doppelsulfate der Magnesiumreihe überein.

Das Vanadin, das Wasser und die Schwefelsäure wurden nach den beschriebenen Methoden bestimmt. Um das Kalium zu bestimmen, haben wir die Lösung des Salzes mit einem grofsen Überschufs von in Wasser suspendiertem Baryumkarbonat digeriert, indem wir fortwährend schüttelten und ein mit pneumatischem Verschlufs versehenes und ganz gefülltes Gefäfs anwandten. Nach zwölf Stunden wurde filtriert und der Niederschlag so rasch als möglich mit gekochtem Wasser gewaschen; das erhaltene Filtrat wurde darauf zur Trockne eingedampft und der gelieferte Rückstand mit gekochtem Wasser behandelt, um das durch Zersetzung des Bikarbonats entstandene Baryumkarbonat abzuscheiden. Die Flüssigkeit wurde endlich mit Schwefelsäure angesäuert und das darin enthaltene Kaliumsulfat nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt.

Wenn man mit der nötigen Vorsicht arbeitet, d. h. wenn man sucht, jede Oxydation so viel als möglich zu vermeiden, ist die Vanadinmenge, welche das Kaliumsulfat verunreinigt, ganz minimal und kann ganz gut vernachlässigt werden, abgesehen natürlich in dem Falle, wo es sich nicht um ganz genaue Analyse handelt.

Bei der besprochenen Trennung bleibt das Vanadin als ein Gemisch von verschiedenen Oxyden in dem Baryumsulfat. Um seine

Menge zu bestimmen, werden die Oxyde in Schwefelsäure aufgelöst und ihre Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung versetzt; man reduziert darauf mit schwefliger Säure das Vanadin zu V_2O_4, und titriert nach dem Verjagen des überschüssigen Reduktionsmittels mit $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung. Die erste Behandlung mit Kaliumpermanganat kann mit einer beliebigen Lösung ausgeführt werden, sie hat nur den Zweck, die in dem Niederschlag nebst dem Baryumsulfat befindlichen niederen Oxyde zu oxydieren. Die Anwesenheit des Baryumsulfats ist für die letzte Titrierung ganz unschädlich.

I. 0.7448 g Substanz verbrauchten a) 49.8 ccm bezw. b) 17.2 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.
II. 0.4952 g Substanz gaben 0.5380 g Baryumsulfat.
III. 1.7940 g Substanz gaben 0.4571 g Wasser.
IV. 1.1486 g Substanz gaben 0.4697 g Kaliumsulfat und verbrauchten 26.7 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganat.

Berechnet für $VSO_4.K_2SO_4.6H_2O$:			Gefunden I		II	III	IV:
V	= 51.2	11.91	a) 11.41	b) 11.83	—	—	11.85
$2SO_4$	= 192.12	44.71	—		44.70	—	—
2K	= 78.30	18.22	—		—	—	18.36
$6H_2O$	= 108.12	25.16	—		—	25.47	—
	429.74	100.00					

Rubidiumvanadosulfat, $VSO_4.Rb_2SO_4.6H_2O$.

Dieses Salz wurde wie das vorhergehende dargestellt, indem man nur das Kaliumsulfat durch die äquivalente Menge Rubidiumsulfat ersetzte. Wir müssen aber gleich bemerken, dafs es uns nicht gelungen ist, das Salz frei von Rubidiumvanadinalaun zu erhalten, trotz den wiederholten und geänderten Versuchen, die wir bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen ausgeführt haben. Es mufs dazu bemerkt werden, dafs einerseits das Alaun weniger löslich als das Doppelvanadosulfat ist, andererseits dafs letzteres das Wasser unter Wasserstoffentwickelung zersetzt und allmählich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, während dem Eindünsten der Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure in das erstere übergeht. Diese Zersetzung ist durch die Anwesenheit von Schwefelsäure erleichtert. Eins der reichsten Produkte, die wir erhielten, enthielt etwa $^1/_3$ Alaun, das wir mechanisch trennten. Diese Trennung ist sehr leicht und sicher, weil die beiden Krystallarten scharf zu unter-

scheiden und verschieden gefärbt sind; diejenigen des Rubidiumvanadinalauns sind blauviolett,[1] die des Rubidiumvanadosulfats dadagegen hellviolett.

Das Rubidiumvanadosulfat krystallisiert in ganz ähnlichen monoklinen Formen, wie die entsprechenden Ammonium- und Kaliumverbindungen. Es ist weniger leicht löslich und an der Luft wird es infolge eines Wasserverlustes undurchsichtig. Die Analyse wurde nach denselben Methoden wie für das Kaliumsalz ausgeführt.

I. 0.8743 g Substanz verbrauchten a) 47.9 ccm bezw. b) 16.9 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganat.
II. 0.5158 g Substanz gaben 0.4783 g Baryumsulfat.
III. 1.6726 g Substanz gaben 0.3481 g Wasser.

Berechnet für $VSO_4.Rb_2SO_4.6H_2O$:			Gefunden I		II	III:
V	= 51.2	9.80	a) 9.35	b) 9.80	—	—
$2SO_4$	= 192.12	36.79	—		36.68	—
2Rb	= 170.80	32.71	—		—	—
$6H_2O$	= 108.12	20.70	—		—	20.57
	522.24	100.00				

Da die Löslichkeit des Vanadincäsiumalauns bedeutend niedriger ist als die des entsprechenden Rubidiumalauns, so haben wir für unnötig gehalten, das Vanadocäsiumdoppelsulfat darzustellen zu versuchen.

Dagegen in Anbetracht, dafs eine vollständige krystallographische Untersuchung der soeben beschriebenen Produkte wegen ihrer Veränderlichkeit und weil die Flächen ihrer Krystalle nicht eben und glatt sind, nicht ausgeführt werden konnte, so haben wir von hohem Interesse erachtet, den Isomorphismus, oder besser gesagt, den Isodimorphismus zwischen dem Vanadosulfat ($VSO_4.7H_2O$) und den Sulfaten der Magnesiumreihe festzustellen, indem wir Mischungen herstellten und beobachteten, ob die daraus erhaltenen Mischkrystalle, je nachdem der Vitriol der einen oder der anderen Reihe überwog, dem monoklinen oder rhombischen System angehörten.

Für die Bereitung der gemischten Lösungen haben wir mit den nötigen Vorsichtsmafsregeln die beiden Sulfate in einen kleinen Rundkolben eingeführt, in welchem nach Evakuierung so viel luftfreies Wasser gegossen wurde, das genügend war, jene zu lösen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 11, 112.

Mit den oben angegebenen Kautelen wurde dann die Lösung verdampft und die dabei erhaltenen Fraktionen von Krystallen untersucht.

Mischkrystalle von Vanado- und Magnesiumsulfat, $(V, Mg)SO_4 + 7H_2O$.

Die Mischungen werden in drei Proportionen gemacht.

1. In demselben Molekularverhältnis,
2. in dem Verhältnis $5 MgSO_4 : 1 VSO_4$ und
3. in dem Verhältnis $1 MgSO_4 : 5 VSO_4$.

Nr. 1. Erste Fraktion. Die Krystalle sind monoklin, blau mit einem Stich ins Violette, weniger beständig an der Luft als die Ammonium- und Kaliumvanadodoppelsulfate; auch wenn sie ganz trocken sind, werden undurchsichtig, behalten aber ihre Farbe. In dieser, sowie in allen anderen Fraktionen wurde das Vanadin und seine Verbindungsform mittels Kaliumpermanganat bestimmt; daraus, und zwar auf Grund des Wertes b) wurde die Vanadosulfatmenge $VSO_4.7H_2O$ und durch Differenz die Menge des Magnesiumsulfats $MgSO_4.7H_2O$ berechnet. 0.5830 g Substanz entfärbten a) 33.0 ccm bezw. b) 11.5 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganat; daraus berechnet man:

$VSO_4.7H_2O$	$MgSO_4.7H_2O$
53.7 %.	46.3 %.

Zweite Fraktion. Aus der Mutterlauge wurden andere, weniger intensiv gefärbte violette Krystalle erhalten. Ihre Form war mit derjenigen der Krystalle des Magnesiumsulfats identisch und sie selbst waren an der Luft so beständig, dafs sie fünf bis sechs Tage hindurch unverändert blieben. 0.6759 g Substanz entfärbten a) 25.5 ccm bezw. b) 9.1 ccm $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung; daraus folgt

$VSO_4.7H_2O$	$MgSO_4.7H_2O$
36.64 %	63.36 %.

Nr. 2. Es wurden zwei Fraktionen von Krystallen erhalten, die gleiches Aussehen und nahe Zusammensetzung besafsen. Die Krystalle waren hellviolett, von derselben Form wie diejenigen des Magnesiumsulfats; sie blieben an der Luft längere Zeit unverändert.

1.0118 g (erste Fraktion) entfärbten a) 22.2 ccm bezw. b) 7.8 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung. Man berechnet daraus:

$VSO_4.7H_2O$	$MgSO_4.7H_2O$
20.6 %	79.4 %.

0.5647 g (zweite Fraktion) verbrauchten a) 12.9 ccm bezw. b) 4.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung; es folgt:

$VSO_4.7H_2O$	$MgSO_4.7H_2O$
22.16 %	77.84 %.

Nr. 3. Die Krystalle sind blauviolett, mit demselben Aussehen wie diejenigen des Vanadosulfats, sehr veränderlich.

0.7220 g entfärbten a) 62.8 ccm bezw. b) 21.7 ccm Kaliumpermanganatlösung.

$VSO_4.7H_2O$	$MgSO_4.7H_2O$
81.8 %	18.2 %.

Mischkrystalle von Vanado- und Ferrosulfat, $(V, Fe)SO_4.7H_2O$.

Die Lösungen wurden in gleicher Weise und nach denselben Molekularverhältnissen wie diejenigen des Vanadins und Magnesiums: $VSO_4.7H_2O + FeSO_4.7H_2O$; $VSO_4.7H_2O + 5FeSO_4.7H_2O$; $5VSO_4.7H_2O + FeSO_4.7H_2O$.

Um die Zusammensetzung der erhaltenen Mischkrystalle festzustellen, wurde ihr Reduktionsvermögen mittels Kaliumpermanganat bestimmt und daraus die Menge des Vanadins und des Eisens und folglich die der entsprechenden Sulfate berechnet, indem man berücksichtigte, dafs beide Metalle sich in der Verbindungsform RX_2 befanden. Manchmal wurde das so erhaltene Resultat durch eine Wasserbestimmung kontrolliert, welche nach der oben angegebenen Methode ausgeführt wurde.

Krystalle Nr. 1. Monoklin, blauviolett gefärbt, äufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich beständig an der Luft.

I. 1.0828 g Substanz entfärbten 65.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 1.9526 g Substanz gaben 0.8909 g Wasser.

I	
$VSO_4.7H_2O$:	$FeSO_4.7H_2O$
33.34 %	66.66 %

Die Wassermenge, welche in der obigen Mischung enthalten ist, ist 45.58 % (gefunden (II) 45.63 %). Obschon eine so gute Übereinstimmung sicherlich durch einen Fehlerausgleich bedingt ist, so

mufs man doch der Bestimmung einen gewifsen Wert beilegen. Wie früher erwähnt worden ist (s. S. 59), wird das Vanadin zu niedrig gefunden, deshalb ist auch die daraus berechnete Menge $VSO_4.7H_2O$ niedriger als die in der Mischung wirklich enthaltene, und folglich wird auch die Wassermenge, welche die Mischung in Wirklichkeit enthält, niedriger sein. Die Wasserbestimmung liefert im allgemeinen höhere Resultate und die zwei Fehler könnten sich somit ausgleichen. Es wäre vorteilhafter gewesen, an Stelle eines auch in den extremen Fällen wenig veränderlichen Bestandteils, das Vanadin und das Eisen unabhängig von einander zu bestimmen; aber da es sich in diesen wie in den anderen Fällen nur darum handelte, die Bildung von isomorphen Mischungen mit verschiedenen relativen Mengen der Bestandteile nachzuweisen, so haben wir die angegebene annähernde Methode, welche wir auch für ihre Einfachheit bevorzugten, als genügend erachtet.

Krystalle Nr. 2. Monoklin, grofs, blau gefärbt, sehr beständig an der Luft; gut getrocknet behalten sie ihren Glanz auch acht Tage lang. Aus der Flüssigkeit, aus welcher diese ersten Krystalle sich abgeschieden hatten, haben wir nachher andere, monokline, an der Luft sehr beständige Krystalle erhalten, die aber gefärbter und gröfser waren.

I. 1.2604 g Substanz (erste Fraktion) entfärbten 51.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.

II. 0.8020 g Substanz (zweite Fraktion) entfärbten 34.5 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.

	$VSO_4.7H_2O$:	$FeSO_4.7H_2O$:
I.	6.75 %	93.25 %
II.	9.55 %	90.45 %

Krystalle Nr. 3. Gut gebildet, grofs, monoklin, dunkel blauviolett gefärbt; sie verlieren ihren Glanz gleich nach dem Trocknen, aber sie werden erst nach vielen Stunden oberflächlich grün. Werden sie zerrieben, so verändern sie sich sofort. Sie lösen sich in Wasser viel leichter als die anderen, indem sie eine blauviolette Flüssigkeit geben.

0.8100 g Substanz entfärbten 70.7 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung.

$VSO_4.7H_2O$:	$FeSO_4.7H_2O$:
70 %	30 %

Wir fassen in der folgenden Tabelle die erhaltenen Resultate zusammen, damit man die weiteren Grenzen, zwischen welchen die Bestandteile der Mischungen schwanken, leicht übersehen kann.

	Krystalle Nr. 1		Krystalle Nr. 2		Krystalle Nr. 3	
	1. Frakt.	2. Frakt.	1. Frakt.	2. Frakt.	1. Frakt.	2. Frakt.
$VSO_4.7H_2O$	53.7	36.64	20.6	22.16	81.8	—
$MgSO_4.7H_2O$	46.3	63.36	79.4	77.84	18.2	—
Krystallsystem	monoklin	trimetrisch	trimetrisch	trimetrisch	monoklin	—
$VSO_4.7H_2O$	33.34	—	6.75	9.55	70	—
$FeSO_4.7H_2O$	66.66	—	93.25	90.45	30	—
Krystallsystem	monoklin	—	monoklin	monoklin	monoklin	—

Wir haben ebenfalls nachgewiesen, dafs das Vanadosulfat auch mit dem Chromsulfat und anderen Vitriolen im stande ist, Mischkrystalle zu geben. Wir haben aber das bezügliche quantitative Studium nicht machen wollen, weil wir glauben, dafs die ausgeführte Untersuchung der Mischkrystalle von Vanadin und Magnesium bezw. von Vanadin und Eisen, welche dem trimetrischen und dem monoklinen Typus angehören, genügend sei. Das Kupfersulfat, welches dem triklinen Typus angehört, konnte nicht gebraucht werden, weil es, wie wir weiter unten sehen werden, sofort reduziert wird.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt, dafs das Vanadosulfat sich in homogenen Krystallen mit den anderen Vitriolen und in den verschiedensten Verhältnissen abzuscheiden vermag, indem es die Krystallgestalt des überwiegenden Vitriols annimmt, wenn dieselben von seiner eigenen verschieden ist. Es bleibt somit auf sicherer Weise sein Isomorphismus mit den anderen Sulfaten der sogenannten Magnesiumreihe bewiesen, obschon mit den bisher erhaltenen Krystallen noch kein vollständiges geometrisches und physikalisches Studium ausgeführt werden konnte.

Vanadochlorid, VCl_2 (?).

Man reduziert auf elektrolytischem Wege in dem gewöhnlichen Apparat und unter Anwendung einer Anode aus Graphitkohle, eine Lösung von Vanadichlorid.[1] Die Flüssigkeit wird violett, aber es

[1] *Z. anorg. Chem.* 19, 394.

gelingt in keiner Weise, das Vanadochlorid daraus krystallinisch abzuscheiden, sei es, daſs man die Flüssigkeit im Vakuum eindünstet, sei es, daſs man dieselbe mit Chlorwasserstoff bei 0° sättigt. Es entwickelt sich stets Wasserstoff, die Lösung wird grün und beim Einengen oder besser beim Sättigen mit Chlorwasserstoff liefert sie krystallinisches Vanadichlorid $VCl_3.6H_2O$. Diese Reaktion wird geradezu stürmisch, wenn man in die violette Flüssigkeit ein Platinblech taucht, die Umwandlung in Trichlorid ist alsdann momentan. Obschon es nicht gelungen ist, das Vanadochlorid zu isolieren, so liegt doch nicht der geringste Zweifel vor, daſs dasselbe in der violetten Flüssigkeit enthalten ist und daſs es das Wasser unter Bildung von dunkel gefärbtem, flockigem Oxydchlorid zersetzt.

Ist dagegen Salzsäure anwesend, so erfolgt Bildung von Trichlorid nach der Gleichung:

$$VCl_2 + HCl = VCl_3 + H.$$

In analoger Weise, obschon nicht so energisch, verhalten sich die Chromoverbindungen.[1]

Reaktionen der Vanadoverbindungen.

Um die Reaktionen der Vanadoverbindungen festzustellen, wurde das Vanadosulfat gewählt und dazu nur frisch dargestellte und ganz unveränderte Krystalle angewandt. Wir arbeiteten mit einem Apparat, welcher durch eine vortreffliche Quecksilberluftpumpe evakuiert wurde. Im Vakuum wurden durch luftfreies Wasser die Lösungen hergestellt; man erhielt auf diese Weise rein violette Flüssigkeiten, wenn sie konzentriert, und rotviolett, wenn sie verdünnt waren. Im Vakuum selbst wurden auch die vorher gekochten oder auf einer anderen Art luftfrei gemachten Reagenzlösungen hinzugefügt. Mittels der Quecksilberluftpumpe konnten auch die entwickelten Gase aufgefangen werden, Gase, welche untersucht wurden.

Natronlauge erzeugt in den Vanadolösungen eine grauviolette Fällung (Vanadohydrat), welche sich unter Wasserstoffentwickelung sofort zersetzt und schmutziggrün wird. (Vanadihydrat.)

Neutrales Natriumkarbonat liefert einen violetten Niederschlag (Vanadokarbonat), welcher sich gleich unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäure zersetzt, indem er sich in Vanadihydrat umwandelt.

---

[1] Peters, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 216.

Natriumsulfid erzeugt eine grauviolette Fällung (VS?), welche unter Entwickelung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff hellgrün wird.

Kaliumnitrat nebst Salzsäure rufen eine Stickoxydentwickelung hervor; die violette Flüssigkeit wird sofort hellrot, dann dunkelrot, später braun, nachher bläulich und endlich grün. Die Reaktion ist quantitativ.

Das entwickelte Gas wird fast vollständig von einer Ferrosulfatlösung absorbiert.

Es sei hierzu bemerkt, dafs das Vanadosulfat in analoger Weise wie das Ferro- und das Chromosulfat das Stickoxyd absorbiert. Die anfangs violette Lösung wird zuerst braun, später grün und läfst endlich grüne Flocken abscheiden.

Die Salze des Zinns, des Silbers, des Goldes, des Platins und des Quecksilbers werden durch das Vanadosulfat zu den entsprechenden Metallen reduziert.

Charakteristisch ist die Reduktion der Kupfersalze, besonders weil sie quantitativ ist.

In einem Kölbchen haben wir äquivalente Mengen von Ammoniumvanadosulfat und von Kupfersulfat eingeführt, das Kölbchen evakuiert und darauf 10 ccm luftfreies Wasser hinzugesetzt. In dem Mafse, wie sich die Lösung herstellte, schied sich das lebhaft rote, metallische Kupfer ab und die Flüssigkeit ward grün. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol rasch gewaschen und zuletzt gewogen. Das so erhaltene Kupfer wurde darauf in Schwefelsäure aufgelöst und aus der schwefelsauren Lösung elektrolytisch abgeschieden und von neuem gewogen.

2.2259 g Ammoniumvanadosulfat $VSO_4.(NH_4)_2SO_4.7H_2O$ wurden mit 0.7188 g Kupfersulfat $CuSO_4.5H_2O$ reagieren gelassen und lieferten 0.1855 g direkt gefälltes und gewogenes bezw. 0.1816 g elektrolytisch wiedergewonnenes Kupfer.

Berechnet: 0.1826 g.

Der Versuch beweist, dafs bei der Reaktion wirklich Kupfer sich abscheidet und dafs die Abscheidung quantitativ ist.

$$2VSO_4 + CuSO_4 = V_2(SO_4)_3 + Cu.$$

Wir kennen bis jetzt keinen anderen Fall, bei welchem ein Sulfat unter solchen Umständen das Kupfer aus dem Kupfersulfat abscheidet. Die Chromosalze, welche so reduzierend sind, liefern Kupferoxydul.[1]

---

[1] Peters, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 216.

Aus dem in den obigen Seiten Mitgeteilten folgt, dafs die Vanadoverbindungen unter die am kräftigsten reduzierenden Substanzen der anorganischen Chemie zu zählen sind. Sie absorbieren den Sauerstoff mit einer ungewöhnlich grofsen Energie, sie zersetzen das Wasser auch bei Abwesenheit von Alkalien und Säuren, welche nur eine beschleunigende Wirkung haben und wirken sehr energisch auf viele organische Substanzen. Wir behalten uns das nähere Studium dieser Wirkungen vor.

Die Vanadoverbindungen verdienen auch Beachtung wegen der neuen Analogien, welche sich unter dem Vanadin und anderen Elementen herstellen. Sie besitzen in der That analoge Zusammensetzung und analoge Krystallgestalt, wie die Verbindungen MX_2, welche von den Metallen der sogenannten Magnesiumreihe gebildet werden und speziell nähern sie sich den Chromoverbindungen CrX_2.

Aus der Beobachtung der Reihe

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

könnte man vermuten, dafs das Titan, obschon schwieriger, Verbindungen TiX_2 liefern konnte, gerade wie das Vanadin die Verbindungen VX_2 schwieriger liefert als das Chrom die Verbindungen CrX_2. Wir haben versucht, dieselben zu erhalten, aber vergebens; andererseits haben wir darauf nicht lange beharrt, nachdem wir gesehen haben, was für eine geringe Beständigkeit die Vanadoverbindungen in wässerigen Lösungen besitzen. Wir glauben, dafs es unmöglich sein wird, die Verbindungen TiX_2 in Anwesenheit von Wasser zu erhalten und dafs es nötig sein wird, auf trockenem Wege zu experimentieren. Versuche, welche wir nur eingeleitet haben, haben uns schon das in Würfeln krystallisierte salzige Oxyd Ti_3O_4 ($Ti_2O_3.TiO$) (Titan-magnetit) geliefert, welches Rose schon unter den Händen gehabt zu haben scheint. aber von ihm nicht analysiert wurde.

Wir nehmen uns vor, die Friedel'sche Reaktion

$$2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$$

gründlich zu studieren, sowie alle diejenigen, welche uns die Möglichkeit, zu den Verbindungen TiX_2 zu gelangen, wahrscheinlich erscheinen lassen.

Die in diesem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über das Vanadin haben die Analogien sehr vermehrt, welche dieses vielförmige Element mit anderen Elementen hat. So wurden mit den

Fluorverbindungen der Grenzform[1] die Beziehungen klargestellt, welche es mit seinen Homologen (Nb, Ta) und Heterologen besitzt. Mit den Alaunen, mit den Halogenverbindungen VX_3, mit den Sulfocyanaten und den Doppeloxalaten VX_3[2] wurden dagegen diejenigen Analogien festgestellt, durch welche es an Chrom, Eisen, Aluminium und an den anderen, in der Verbindungsform MX_3 befindlichen Metallen genährt wird; mit den Vanadoverbindungen wurden endlich seine Beziehungen mit den Metallen der Magnesiumreihe bewiesen.

Das Vanadin scheint deshalb in allen seinen Verbindungsformen ziemlich vollständig untersucht und, abgesehen vielleicht für die Verbindungen VX_4, deren Funktion übrigens nicht sehr charakteristisch ist, kann man nicht leicht voraussehen wie künftige Untersuchungen, welche wohl die Geschichte dieses wichtigen Elements erweitern werden, seine chemische Physiognomie wesentlich ändern oder derselben etwas wirklich Neues hinzufügen können.[3]

---

[1] *Gazz. chim. ital.* 22 (a), 55.

[2] *Z. anorg. Chem.* 11, 106; 13, 441; 19, 394.

[3] Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins und über das Gleichgewicht seiner verschiedenen Oxydationsstufen werde ich in einem anderen Aufsatz benachrichtigen. Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hittorf, welcher so liebenswürdig war, mir das Studium dieser Verhältnisse zu überlassen, möchte ich schon an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

L. Marino.

Laboratorium für pharmazeutische Chemie des Istituto di studi superiori, Florenz.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1902.

Über Thallichlorid.

Von

Richard Jos. Meyer.

In einer jüngst erschienenen Abhandlung veröffentlicht S. Cushman[1] die Resultate einer Untersuchung über das Thalliumchlorid. Da dieselbe eine eingehende kritische Besprechung einer von mir früher publizierten Arbeit[2] enthält, die zum Teil dem gleichen Gegenstande gewidmet war, so scheint es mir geboten, auf diejenigen Punkte noch einmal zurückzukommen, in denen Cushman's Ergebnisse von den meinigen abweichen. Es ist dies der Fall in zwei wesentlichen Punkten:

1. In meiner früheren Abhandlung wurde mitgeteilt, dafs in der salpetersauren Lösung des Thalliumchlorids unter bestimmten Umständen das Chlor durch Silbernitrat nicht vollständig fällbar sei.

Diese Thatsache wurde sowohl aus gewichtsanalytischen Fällungsversuchen gefolgert, bei denen verdünnte Silbernitratlösung unter Umrühren im Überschusse der salpetersauren Lösung des Chlorids zugefügt wurde, als auch aus den Resultaten von Titrationen, die nach Volhard's Methode ausgeführt wurden. Dem gegenüber weist Cushman darauf hin, dafs der Fehlbetrag an Chlor, der sich bei der Titration herausstellt, einzig und allein durch die oxydierende Wirkung des durch die Umsetzung entstandenen Thallinitrats auf das Rhodansalz verursacht würde. Nach erneuter Prüfung dieser Frage mufs zugegeben werden, dafs thatsächlich die grofsen Differenzen zwischen berechnetem und gefundenem Chlorgehalt, welche die Titrationen nach Volhard ergaben, durch die Zersetzung des Rhodanammons ihre Erklärung

[1] *Am. Chem. Journ.* 26 (1901), 505.
[2] *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 321.

finden, und zwar wird diese oxydierende Einwirkung des Thallisalzes dadurch kenntlich, daſs die beim scheinbaren Endpunkte auftretende Indikatorfärbung immer wieder verschwindet. Die maſsanalytischen Versuche sind demnach für die unvollkommene Fällbarkeit des Chlors thatsächlich nicht beweisend und demnach sind auch die Folgerungen hinfällig, die aus ihnen mit Bezug auf die Konstitution des Thalliumchlorids abgeleitet wurden. Es muſs aber daran erinnert werden, daſs auf die unvollkommene Fällbarkeit des Chlors nicht nur aus den Resultaten der Titrationen geschlossen wurde, sondern, daſs auch die gewichtsanalytischen Fällungen — wenn man die Silbernitratlösung starkt verdünnt, in feinem Strahle unter Umrühren zuflieſsen lieſs — einen Fehlbetrag an Chlor ergaben, und daſs es ferner gelang, das nicht gefällte Chlorsilber in dem Filtrate nach Einwirkung von schwefliger Säure direkt nachzuweisen. Ich habe diese Verhältnisse von neuem einer eingehenden Prüfung unterzogen und dabei folgende Erfahrungen gemacht, die allerdings zu einer von meiner früheren, durchaus abweichenden Deutung dieser Erscheinung führen.

Wenn man eine mit Salpetersäure versetzte $TlCl_3$-Lösung in der bei gewichtsanalytischen Chlorbestimmungen üblichen Weise in der Kälte mit einem Überschusse einer konzentrierten Silbernitratlösung versetzt und dann nahe zum Sieden erhitzt, so wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sofort a b s o l u t k l a r, während sie bekanntlich sonst stets opalisierend getrübt erscheint und sich erst nach längerem Stehen klärt. Diese abnorme Erscheinung rührt daher, daſs das gebildete Thallinitrat auf das fein suspendierte Chlorsilber lösend wirkt. Für diese Auffassung sind folgende Versuche beweisend:

Es wurde eine Lösung von $TlCl_3$ hergestellt, deren Cl-Gehalt gewichtsanalytisch festgestellt wurde.

100 ccm dieser Lösung enthielten nach drei Chlorbestimmungen:

1. 1.1795 g; 2. 1.1789 g; 3. 1.1776 g Chlor.

Diese drei Bestimmungen wurden so ausgeführt, daſs von vornherein ein groſser Überschuſs von $AgNO_3$ in der Kälte zugegeben und daſs nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit abfiltriert wurde.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde die angesäuerte $TlCl_3$-Lösung mit einem kleinen berechneten Überschuſs einer $^1/_{10}$-normalen Silberlösung aus einer Bürette in der Kälte allmählich unter Um-

schütteln versetzt, worauf das ausgeschiedene AgCl bestimmt wurde. Es wurden in 100 ccm gefunden:

3. 1.1009 g; 4. 1.1178 g Cl.

Der Fehlbetrag an Cl, der sich bei dieser Arbeitsweise herausstellt, beträgt demnach bei 3. ca. 7 %, bei 4. ca. 6 %.

Noch drastischer zeigen sich diese Verluste, wenn man beim Eintropfen der Silbernitratlösung gleichzeitig erhitzt; man beobachtet dann ganz deutlich, dafs die ersten Tropfen gar kein AgCl ausfällen, sondern dafs zunächst nur eine opalisierende Trübung entsteht. Es wurden so aus 100 ccm der $TlCl_3$-Lösung ausgefällt:

5. 0.9780 g Cl,

was einem Fehlbetrage von ca. 20 % entspricht. Beim Erkalten schied sich das gelöst gebliebene AgCl allmählich ab.

Ferner wurde folgender Versuch angestellt, der die lösende Wirkung des Thallinitrats auf das Chlorsilber auf das deutlichste zeigt. Es wurde wie bei Versuch 5 verfahren, jedoch wurde der $TlCl_3$-Lösung von vornherein etwas krystallisiertes Thallinitrat $Tl(NO_3)_3 + 3H_2O$ zugegeben und nach dem Zusatz der Silbernitratlösung zum Kochen erhitzt; es wurden so aus 100 ccm der $TlCl_3$-Lösung nur noch ausgefällt:

6. 0.7480 g Cl.

Auch hier trübte sich die Lösung beim Erkalten sofort unter Abscheidung von AgCl.

Schliefslich überzeugte man sich davon, dafs bei hinreichendem Zusatze von krystallisiertem Thallinitrat überhaupt keine Fällung mit der verdünnten $AgNO_3$-Lösung mehr eintrat.

Diese Versuche zeigen, dafs thatsächlich Thalliumchloridlösungen durch Silbernitrat nicht vollständig gefällt werden; allerdings ist der Betrag an Cl, der der Fällung entgeht, offenbar nur ein sehr geringer, falls man von vornherein einen Überschufs einer konzentrierten Silberlösung zugiebt und dann erhitzt, aber auch in diesem Falle dokumentiert er sich dadurch, dafs die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Erhitzen sofort klar wird. Auffallend wird die unvollkommene Fällbarkeit erst dann, wenn man sehr verdünnte Silberlösung unter Schütteln ganz allmählich zutropfen läfst, so dafs das Chlorsilber möglichst fein verteilt ausfällt, auffallender

noch, wenn man dabei erhitzt. Dafs diese Erscheinung auf die lösende Wirkung des Thallinitrats zurückzuführen ist, zeigen die Versuche, bei denen der Lösung von vornherein Thallinitrat zugesetzt wurde. Offenbar beruht die Löslichkeit des Chlorsilbers auf der Bildung einer lockeren Verbindung mit $Tl(NO_3)_3$, für die wir Analoga kennen. So lösen sich z. B. Jodsilber, Bromsilber, Cyan- und Rhodansilber in ziemlich beträchtlicher Menge in konzentrierter Silbernitratlösung, und aus den in der Hitze gesättigten Lösungen scheiden sich krystallisierte Doppelsalze $2AgNO_3 \cdot AgJ$; $AgNO_3 \cdot AgBr$; $2AgNO_3 \cdot AgCN$; $2AgNO_3 \cdot AgSCN$ ab.[1]

2. Der zweite wesentliche Einwand CUSHMAN's richtet sich gegen die Existenz der von mir dargestellten Ätherverbindung $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, welche aus dem Grunde ein besonderes Interesse bietet, weil sie im Vakuum den Äther vollständig abgiebt und in das auf anderem Wege nicht darstellbare wasserfreie Thalliumchlorid $TlCl_3$ übergeht. CUSHMAN ist es nicht gelungen, die Ätherverbindung zu erhalten; er fand vielmehr, dafs beim Lösen von $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ in Äther sich zwei Schichten, eine wässerige und eine ätherische bilden, die von einander getrennt, beim Verdunsten beide wiederum nur das Tetrahydrat auskrystallisieren liefsen; mit Bezug hierauf hält er es für wahrscheinlich, dafs ich die Schichtenbildung übersehen und das Tetrahydrat für die Ätherverbindung angesprochen hätte, und dies um so eher, als $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ und $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ fast genau dieselbe prozentische Zusammensetzung zeigen. Diese Voraussetzung trifft jedoch nicht zu; weder habe ich die Schichtenbildung übersehen, noch war mir die gleiche Zusammensetzung der beiden Verbindungen unbekannt; ich habe vielmehr zur Darstellung nur die obere ätherische Schicht verwandt, was ja ganz selbstverständlich ist, wenn man das Krystallwasser durch Äther ersetzen will. Eine vielleicht allzu knappe Darstellung meinerseits mag dieses Mifsverständnis veranlafst haben. Wenn mir ferner CUSHMAN den Vorwurf macht, dafs ich die wirkliche Existenz der Ätherverbindung nicht durch eine Kohlenstoffbestimmung erwiesen habe, so ist darauf zu erwidern, dafs eine solche kaum ausführbar erscheint, da die Krystalle an der Luft aufserordentlich schnell den Krystalläther abgeben und in demselben Mafse Wasser aufnehmen. Aus diesem Grunde ist allerdings auch der von mir publizierten Analyse der Ätherverbindung kein besonderes Gewicht beizulegen. Dafs ich

[1] Vergl. HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* 25, 157.

letztere wirklich in Händen gehabt habe, wenn auch nicht in ganz wasserfreiem Zustande, scheint mir aus der allmählichen Umwandlung hervorzugehen, die sie im Vakuum erleidet. Hierbei entstand wasserfreies Thalliumchlorid, $TlCl_3$, während man das Tetrahydrat auf iese Weise niemals unzersetzt völlig entwässern kann, wie CUSHMAN durch eigene Versuche bestätigt. Schliefslich möchte ich einen Weg angeben, der mit Sicherheit zu der reinen Ätherverbindung führt. Man übergiefst $TlCl_3.4H_2O$ mit wasserfreiem Äther, ohne zu schütteln, so dafs eine sehr konzentrierte Lösung entsteht, giefst die obere ätherische Schicht von der wässerigen unteren sorgfältig ab und bringt erstere in einem verkorkten trockenen Reagensglase in eine Kältemischung aus Eisbrei und Kochsalz. In dieser krystallisiert allmählich so viel Tetrahydrat aus, als sich vermöge des geringen Wassergehaltes, den die Ätherlösung noch enthält, bilden kann. Die von den Krystallen abgegossene Lösung ist nun wasserfrei und wird sofort in einen evakuierbaren Exsikkator über Schwefelsäure gebracht. Verdunstet man dann einen Teil des Äthers durch Evakuieren, so beginnt die Krystallisation der Ätherverbindung sehr bald, falls die Lösung von vornherein genügend konzentriert war.[1] Überläfst man diese wasserfreie ätherische Lösung längere Zeit sich selbst, so tritt besonders schnell unter der Einwirkung des Sonnenlichtes Reduktion des Chlorids ein und es scheiden sich die bekannten flimmernden gelben Blättchen von Thalliumchlorürchlorid ab. Gegen Feuchtigkeit ist die absolut ätherische Lösung des Thalliumchlorids aufserordentlich empfindlich. Bringt man sie nur für kurze Zeit an die ungetrocknete Luft, so bildet sich an den Wandungen des Gefäfses sofort ein Krystallanflug des Hydrates. Es mag darin auch der Grund zu suchen sein, dafs es CUSHMAN nicht gelang, die Ätherverbindung darzustellen. Zur Charakterisierung derselben sei noch erwähnt, dafs sie sich in der Krystallausbildung von dem Tetrahydrat durchaus unterscheidet und dafs sie unterhalb 30° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Tetrahydrats bei etwa 43° liegt.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, meine Bedenken gegen die von CUSHMAN für das Thalliumchlorid und seine Doppelsalze gewählten Strukturformeln geltend zu machen. In dem Bestreben, die verschiedenartige Funktion der Krystallwassermoleküle, auf die

---

[1] Unter Umständen scheidet sich die Ätherverbindung zuerst ölig aus und erstarrt bei weiterer Abkühlung während des Evakuierens.

ich in der zitierten Abhandlung hingewiesen habe, graphisch zum Ausdruck zu bringen, gliedert CUSHMAN das fester haftende Wasser, welches durch Erhitzen nur bei gleichzeitiger Zerstörung des ganzen Moleküles entfernt werden kann, dem Vorgange A. WERNER's folgend, dem Metallatom direkt an und verweist die lockerer gebundenen Wassermoleküle in eine „zweite Sphäre“. Insoweit steht diese Formel durchaus auf dem Boden der Thatsachen. Wenn nun aber CUSHMAN weiterhin, der Valenztheorie zu Liebe, Strukturformeln zu entwerfen versucht, in denen der Sauerstoff des Wassers vierwertig und das Chlor dreiwertig figuriert, so scheint mir durch solche Willkür die Lehre von der Valenz eher negiert als gestützt zu werden. Formeln wie

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O = Cl-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{O}}-Tl\begin{matrix}\diagup Cl = O<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\\ \diagdown Cl = O<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\end{matrix} \quad \text{für } TlCl_3.4\,H_2O$$

oder

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O = Cl-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{O}}-Tl<\begin{matrix}Cl = ClK\\ Cl = ClK\end{matrix} \quad \text{für } TlCl_3.2\,KCl.2\,H_2O$$

dürften mehr verwirrend als aufklärend wirken, denn sie sind weder im Sinne der Valenztheorie, noch im Sinne der WERNER'schen räumlichen Anschauungen konsequent gedacht.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N.

Eingegangen bei der Redaktion am 14. Juni 1902.

Eine neue Reaktion auf Kobalt.

Von

J. L. Danziger.[1]

Mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Reaktion kann noch — bei richtiger Ausführung derselben — ein Teil Kobalt in 500000 Teilen Wasser nachgewiesen werden, vorausgesetzt, dafs die Lösung farblos oder nur schwach gefärbt ist, was man eventuell durch Verdünnen erreichen kann.

Zum Nachweise des Kobalts werden etwa 5 ccm der zu untersuchenden Lösung mit Salzsäure in einem Reagenzglase angesäuert, sodann mit festem thioessigsaurem Ammonium CH_3COSNH_4 und wenigen Tropfen einer Zinnchlorürlösung versetzt und hierauf mit dem gleichen Volumen Amylalkohol gut durchgeschüttelt. An Stelle von Amylalkohol kann man auch ein Gemisch von Aceton und Äther, oder von Alkohol und Äther anwenden. Nachdem durch ruhiges Stehen Schichtbildung eingetreten ist, hat sich bei Gegenwart von Kobalt die obere Schicht blau gefärbt und zwar um so intensiver, je mehr Kobalt vorhanden ist.

Der Zusatz von festem Ammoniumthioacetat erfolgt, um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden, da Wasser die Blaufärbung zerstört. Das Zinnchlorür wird hinzugefügt, um etwa vorhandenes Eisen zu reduzieren, da man mit Ferrisalzen eine tiefrote Färbung — ebenso wie mit Rhodanammon erhält. Amylalkohol — oder das Gemisch von Alkohol und Äther, bezw. von Äther und Aceton — wird dem Reaktionsgemisch hinzugesetzt, um die Dissoziation herabzumindern, und um die färbende Verbindung — das nicht dissoziierte Kobaltsalz — auszuschütteln. Amylalkohol zeigt die beste Wirkung; es spricht aber gegen die Anwendung desselben sein unangenehmer Geruch.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

Um festzustellen, durch was für eine Verbindung die Blaufärbung hervorgerufen wird, wurde eine gröſsere Menge derselben hergestellt durch Zusatz einer gesättigten Lösung von Ammoniumthioacetat zu einer gesättigten Kobaltchloridlösung, Ausschütteln dieser Mischung mit Aceton und Äther und Verdampfen der ätherischen Lösung. Es wurden sehr verschiedene Lösungsmittel untersucht, aber es zeigte sich, daſs die Substanz nicht krystallisiert erhalten werden konnte; deswegen wurde sie sorgfältig ausgewaschen und sodann analysiert; ihre Zusammensetzung wurde aus dem Verhältnis von $Co:NH_4:S$ abgeleitet.

Zur Analyse verfuhr ich folgendermaſsen: Ungefähr 1 g Substanz wurde im Wasser gelöst und das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge bestimmt, indem es in einer bekannten Säuremenge von bekanntem Gehalt aufgefangen und die überschüssige Säure durch Alkalilösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert wurde.

Der Rückstand im Destillierkolben, der aus CoS, K_2S und CH_3COSK bestand, wurde verdünnt und filtriert. Der Niederschlag wurde mit sehr viel überschüssiger Salpetersäure zur Oxydation des Schwefels behandelt; hierauf kochte ich den Säureüberschuſs fort, fällte das Kobalt zweimal mit Kalilauge, löste den Niederschlag in Salpetersäure und fällte das Kobalt sodann nach Dakin[1] als $CoNH_4PO_4$. Um eine vollständige Fällung zu erzielen, wurde jedoch Alkohol hinzugefügt. Schlieſslich bestimmte ich das Kobalt als $Co_2P_2O_7$. — Das erste Filtrat vom Kobalt, welches die Sulfide enthielt, wurde mit rauchender Salpetersäure oxydiert und mit den anderen Filtraten vereinigt; den Schwefel bestimmte ich als $BaSO_4$.

Die Analyse wurde zweimal ausgeführt und ergab die folgenden Resultate.

	Gefunden:	Verhältniszahlen:
NH_4	0.06625 — 0.07965 g	0.003680 — 0.004425.
S	0.23650 — 0.27970 g	0.007374 — 0.008740.
Co	0.11000 — 0.12866 g	0.001868 — 0.002180.

Vereinfacht man diese Verhältniszahlen, so erhält man

			im Mittel:
NH_4	1.96	2.03	1.99.
S	3.95	4.01	3.98.
Co	1.00	1.00	1.00.

[1] *Chem. News* 1901, 37.

Diese Werte entsprechen annähernd dem Verhältnis 2:4:1, woraus sich für den Körper die Formel

$$(CH_3.COS)_2Co.2CH_3COSNH_4$$

ergiebt.

Es wurde eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, um die Empfindlichkeit dieser Reaktion mit der von VOGEL[1] und neuerdings von TREADWELL[2] vorgeschlagenen Rhodanammonreaktion zu vergleichen. Zu diesem Zwecke stellte ich mehrere Kobaltlösungen in Verdünnungen 1:5000 bis 1:500000 her. Von diesen wurden immer gleiche Volumina mit Rhodanammon und mit Ammoniumthioacetat bis zur Sättigung versetzt und hierauf wurden die Vergleichslösungen mit dem gleichen Volumen Amylalkohohl ausgeschüttelt. Beim Vergleich der Färbungen der oberen Schicht zeigte sich, daſs die Intensität der Farbe bei allen Verdünnungen die gleiche war. Es ist jedoch zu betonen, daſs die Reaktion mit Rhodanammon eine wesentlich gröſsere Empfindlichkeit besitzt, als TREADWELL angegeben hat.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 2314.

[2] *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 108.

Laboratorium für quantitative Analyse, Columbia University, März 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1902.

Vorläufige Mitteilung über Silberchabasit und Silberanalcim.

Von

George Steiger.[1]

Bei der Untersuchung der Konstitution einiger Silikate wurde auch der Versuch gemacht, das Alkalimetall durch Silber zu ersetzen. Dies geschah beim Chabasit und beim Analcim, bei denen ich allein bisher diese Reaktion prüfen konnte.

Diese Versuche sind, wie man sofort sieht, den von Heumann[2] und anderen ausgeführten zur Herstellung der Silberultramarine analog.

Heumann erhielt beim fünfzehnstündigen Erhitzen von blauem Ultramarin im zugeschmolzenen Rohr ein fast reines Silbersalz, aus dem durch Schmelzen mit den verschiedenen Chloriden und Jodiden entsprechende Verbindungen von Baryum, Zink, Mangan u. s. w., sowie von einigen organischen Radikalen erhalten werden konnten.

Bei dem ersten von mir ausgeführten Versuche wurde Ammoniumchabasit[3] in einem verschlossenen Rohr mit seinem fünffachen Gewicht an Silbernitrat etwa 4 Stunden lang auf 250° erhitzt, bei welcher Temperatur das Silbernitrat leicht schmolz. Nach dem Auslaugen mit Wasser wurde in dem getrockneten Rückstande das Silber bestimmt, wobei 25.06 % Ag_2O gefunden wurden.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Lieb. Ann.* **199** (1879), 253.

[3] *Z. anorg. Chem.* **29**, 342.

Eine andere Probe des Chabasits wurde mehrere Stunden mit einer 10 %igen Silbernitratlösung in einer offenen Schale gekocht; der getrocknete Rückstand ergab 17.20 % Ag_2O. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs wenigstens zum Teil das Ammonium durch Silber ersetzt wird; jedoch handelt es sich nur um vorläufige Experimente.

Vollständiger war die Untersuchung beim Analcim, von dem 3 Proben in der folgenden Weise behandelt wurden:

A. Natürlicher Analcim wurde 4 Stunden im offenen Rohr mit trockenem Silbernitrat auf 400° erhitzt.

B. Natürlicher Analcim wurde 4 Stunden im geschlossenen Rohr mit trockenem Silbernitrat auf 250° erhitzt.

C. Ammoniumanalcim[1] wurde 4 Stunden mit trockenem Silbernitrat im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt.

Die resultierenden Produkte wurden mit Wasser ausgelaugt und gewaschen, bis die Filtrate nicht mehr Silber enthielten; der Rückstand wurde hierauf auf dem Wasserbade getrocknet.

In jedem Falle resultierte ein weifses Pulver, das sich im Aussehen nicht von dem ursprünglichen Produkt unterschied.

Die Analysenresultate bei den verschiedenen Produkten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der auch die theoretischen Werte für die Verbindung $Ag_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$ unter D angeführt sind.

	A	B	C	D
Laugewasser				
Na_2O (ber. auf Analcim)	13.13	12.57	0.60	
Trockener Rückstand				
SiO_2	41.31	40.08	42.69	39.35
Al_2O_3	16.44	16.29	18.22	16.72
Ag_2O	37.45	36.91	32.01	38.03
Na_2O	0.85	0.81	0.68	—
H_2O	4.29	5.86	6.08	5.90
NH_3	—	—	0.69	—
Nitrate	—	—	—	—
	100.34	99.95	100.37	100.00

Aus den angeführten Versuchen scheint hervorzugehen, dafs wenigstens einige der natürlichen Silikate, die als sehr wider-

spänstige Körper betrachtet wurden, leicht angegriffen werden können und in einfachen Operationen Substitution zulassen.

Die Untersuchung wird nunmehr in der angegebenen Weise an anderen Mineralien fortgesetzt; auch soll die Einwirkung von Thallium- und Bleinitrat sowie anderer Salze auf Mineralien studiert werden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 135.

Chemical Laboratory, United States Geological Survey, 12. Mai 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1902.

6*

Über die quantitative Trennung von Zink und Kobalt.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ERNST HULDSCHINSKY.[1]

Während die Methoden zur quantitativen Trennung des Nickels vom Zink wegen ihrer technischen Wichtigkeit vielfach der Gegenstand kritischer Untersuchungen geworden sind, hat man die Scheidung des Kobalts vom Zink bisher experimentell kaum geprüft. Wegen der chemischen nahen Verwandtschaft des Kobalts zum Nickel glaubte man die in dem ersten Falle erprobten Verfahren ohne weiteres auch auf den zweiten übertragen zu können. Dafs man hierzu jedoch keineswegs berechtigt ist, beweist unter anderem die in neuerer Zeit nachgewiesene Verschiedenheit der Oxydationspotentiale beider Metalle.[2]

Gelegentlich der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zur quantitativen Trennung des Nickels vom Kobalt und Zink[3] wurden auch einige der zur Trennung des Kobalts von Zink dienenden Methoden der folgenden kritischen Untersuchung unterzogen.

Fällung von Zinksulfid aus schwachsaurer Lösung.

Die Fällung des Zinks aus schwachsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Nickel ist von verschiedenen Autoren mannigfach variiert worden. SMITH und BRUNNER[4] haben dies Verfahren zuerst angegeben und fällen aus essigsaurer Lösung. An Stelle der Essigsäure wendet HAMPE[5] Ameisensäure, BERG[6] Mono-

---

[1] Vergl. E. HULDSCHINSKY, Inaug.-Diss., Berlin 1902.
[2] COEHN und SALOMON, *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 501; **6**, 532.
[3] ROSENHEIM und HULDSCHINSKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2050. 3913
[4] *Dingl. polyt. Journ.* **150**, 369.
[5] *Zeitschr. analyt. Chem.* **10**, 200.
[6] *Zeitschr. analyt. Chem.* **24**, 588.

chloressigsäure, BEILSTEIN[1] Citronensäure, ALT und SCHULZE[2] Bernsteinsäure an. Die Anwendbarkeit der Methode zur Trennung des Zinks vom Kobalt ist jedoch noch nicht geprüft worden.

Bei den folgenden Versuchen wurden $^1/_{10}$ Normallösungen von chemisch reinstem nickelfreien Kobaltnitrat und ganz reinem eisenfreien Zinksulfat verwendet. Der Titer der Kobaltlösung war durch elektrolytische Fällung des Metalles, der der Zinklösung durch Fällung als Zinksulfid ermittelt. 1 ccm der Lösungen enthielt im Mittel aus je sieben gut übereinstimmenden Werten 5.867 mg Co bezw. 6.443 mg Zn. Zur Abmessung der Flüssigkeitsvolumina dienten Normalbüretten in $^1/_{10}$ ccm geteilt, deren Fehler bekannt waren.

Abgemessene Volumina beider Metallsalzlösungen wurden in einem Becherglase mit 10%iger Sodalösung bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages versetzt, die Fällung alsdann durch 2 ccm Normalschwefelsäure festgenommen und die Lösung nach Zusatz von 25 ccm 30%iger Essigsäure auf 400 ccm verdünnt. Aus der auf ca. 50° erwärmten Lösung wurde das Zinksulfid ausgefällt und der Niederschlag einer mit 2%igen Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen. Das Zinksulfid wurde bis zur Gewichtskonstanz im Rosetiegel unter Zusatz von Schwefelblumen im Wasserstoffstrome behandelt. Das kobalthaltige Filtrat wurde eingedampft, mit Ammoniak neutralisiert und nach Überführung in das Ammoniumdoppeloxalat nach der Methode von CLASSEN mit einer Stromdichte von 1 Ampère elektrolysiert.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Nummer	Angewandt		Gefunden		Differenz	
	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg
I	165.5	142.6	166.5	143.4	+1.0	+0.8
II	165.5	142.6	166.3	143.7	+0.8	+1.1
III	66.2	228.2	66.6	227.6	+0.4	−0.6
IV	66.2	228.2	66.9	227.2	+0.7	−1.0

Die gefundenen Mengen weichen um ca. 0.5 bis 1% von den angewandten ab, können also als leidlich befriedigend betrachtet werden.

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* 25, 512.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 3259.

Fällung von kobaltisalpetrigsaurem Kali aus zinkhaltigen Lösungen.

Die zur Trennung des Kobalts vom Nickel vielfach erprobte Abscheidung des kobaltisalpetrigsauren Kalis wurde neuerdings auch zur Trennung des Kobalts von Zink empfohlen.[1] Zur Prüfung der Methode wurde in der bei der Nickelkobalttrennung üblichen Weise gearbeitet.

Der auf ca. 5 ccm konzentrierten neutralen Lösung des Kobalts und Zinksalzes wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit, die vorher durch Essigsäure neutralisiert ist, zugesetzt und dann die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert.

Nach ca. 48stündigem Stehen wird mit der Pipette eine Probe der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit entnommen und mit Kaliumnitrit geprüft, ob noch nach längerem Stehen ein Niederschlag entsteht. Alsdann wird abfiltriert, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Kobalt elektrolytisch bestimmt. — Das Filtrat wird mit Salzsäure eingedampft, das Zink als Schwefelzink ausgefällt und bestimmt.

Hierbei ergaben sich die folgenden Resultate:

Nummer	Angewandt		Gefunden		Differenz	
	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg
I	161.1	148.6	148.1	160.2	−13.0	+11.6
II	161.1	148.6	147.6	161.4	−13.5	+12.8
III	161.1	148.6	144.1	165.2	−17.0	+16.6
IV	64.4	237.7	54.9	246.7	−9.5	+9.0
V	64.4	237.7	53.9	247.8	−10.5	+10.1
VI	64.4	237.7	60.8	240.9	−3.6	+3.2
VII	257.7	59.4	248.1	67.8	−9.6	+8.4
VIII	257.7	59.4	244.0	72.7	−13.7	+13.3
IX	257.7	59.4	249.1	69.1	−8.6	+9.7

Die Fehler wachsen, wie die Tabelle zeigt, ganz gesetzmäfsig mit der angewendeten Zinkmenge im Verhältnis zur Kobaltmenge. Die gute Übereinstimmung der Verluste beim Zink und der Gewichtszunahme beim Kobalt weist darauf hin, dafs das Kaliumkobaltinitrit Zink chemisch bindet und sich vielleicht ein Zinkkobaltinitrit,[2] oder etwa ein Kaliumzinkdoppelsalz der kobaltisalpetrigen Säure bildet.

[1] Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chem. 1, 429.

[2] Rosenheim und Koppel, *Z. anorg. Chem.* 27, 35.

Es war demnach zu erwarten, dafs die Bildung solcher Salze erschwert und daher die Methode verbessert würde, wenn man umgekehrt, wie oben, das Zinkkobaltgemisch in die angesäuerte Kaliumnitritlösung einlaufen liefse, statt die Nitritlösung zur Metallsalzlösung hinzuzusetzen. Es war wahrscheinlich, dafs sich hierbei sofort das schwer lösliche Kalisalz bilden würde, das sich dann kaum mit dem Zinksalze umsetzen würde.

Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

Nummer	Angewandt		Gefunden		Differenz	
	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg
I	161.1	148.6	160.0	149.0	−1.1	+0.4
II	161.1	148.6	159.6	149.3	−1.5	+0.7
III	257.7	59.4	253.0	63.5	−4.7	+4.1
IV	257.7	59.4	253.7	62.9	−4.0	+3.5

Die Resultate sind wesentlich besser. Aber es sind immer noch gewisse Mengen Zink im Kobalt enthalten, und zwar wachsen wiederum die Fehler mit steigenden Zinkmengen.

Um daher die Bildung eines Zinksalzes noch mehr zu erschweren, wurde nunmehr auch die zur essigsauren Kaliumnitritlösung zufliefsende Metallsalzlösung mit Essigsäure schwach angesäuert und zwar wurde jedesmal 10 ccm 20%ige Essigsäure angewendet.

Nummer	Angewandt		Erhalten		Differenz	
	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg
I	64.4	237.7	64.9	237.0	+0.5	−0.7
II	64.4	237.7	65.1	236.7	+0.7	−1.0
III	257.7	59.4	254.9	61.8	−2.8	+2.4
IV	257.7	59.4	253.5	62.8	−4.2	+3.4

So ausgestaltet ergiebt die Methode ziemlich gut stimmende quantitative Resultate, obgleich der Fehler auch hierbei noch ca. 1% der angewendeten Zinkmenge beträgt.

Fällung von Zinksulfid aus der essigsauren Lösung von Kaliumkobalticyanid.

Diese Methode ist dem bekannten Trennungsverfahren für Nickel und Kobalt von LIEBIG[1] nachgebildet. Es wurde zunächst ermittelt, wie die reinen Metallsalzlösungen sich verhielten. Abgemessene Volumina der Kobaltlösung wurden mit einem Überschufs einer 20 $^0/_0$iger Cyankalilösung versetzt, so dafs der zuerst entstandene Niederschlag sich löst und alsdann die Lösung zur Bildung des Kaliumkobalticyanids gekocht. In der nunmehr mit Essigsäure angesäuerten Lösung brachte Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor.

Aus einer ebenso behandelten Zinksulfatlösung fällte Schwefelwasserstoff das Zinksulfid rein aus, jedoch erwies sich der Niederschlag als kolloïdal und lief selbst beim Auswaschen mit Ammonsalzlösungen durch jedes Filter. Wurde die Zinklösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes mit Chlorammonium versetzt, so schied sich jedoch der Niederschlag gleich in gut filtrierbarer Form ab. Es wurden so die folgenden Resultate erhalten.

Nummer	Angewandt Zn in mg	Gefunden Zn in mg	Differenz Zn in mg
I	161.1	161.4	+0.3
II	161.1	161.6	+0.5

Bei der Trennung des Zinks vom Kobalt wurde nach diesen Vorversuchen folgendermafsen verfahren.

Zu der gemischten Lösung der beiden Metalle wurden auf je 50 ccm $^1/_{10}$ Normallösung 20 ccm 20 $^0/_0$iger Cyankalilösung und 10 g Chlorammonium zugesetzt und gekocht. Alsdann wurde mit 25 ccm 20 $^0/_0$iger Essigsäure angesäuert, mit Wasser auf ca. 250 ccm verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läfst das Zinksulfid gut absitzen, filtriert und bringt es in üblicher Weise zur Wägung.

Da nach der Anwendung der grofsen Salzmengen eine direkte Elektrolyse des Kobalts unmöglich ist, wird das Filtrat zur Zerstörung des Cyanids mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und der Rückstand unter Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure in eine Druckflasche gebracht und mittels Schwefelwasserstoff das Kobaltsulfid unter Druck ausgefällt. Der Nieder-

[1] *Lieb. Ann.* 65, 244.

schlag wird filtriert, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und das Kobalt elektrolytisch bestimmt.

Nummer	Angewandt		Gefunden		Differenz	
	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg
I	161.1	59.4	161.8	58.8	+0.7	−0.6
II	161.1	148.6	161.3	148.2	+0.2	−0.4
III	161.1	237.7	161.5	237.1	+0.4	−0.6

Die Methode ergiebt wie ersichtlich aufserordentlich genaue quantitative Resultate.

Fällung von Kobaltsuperoxyd aus ätzalkalischer Zinklösung.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dafs aus einer ätzalkalischen Zinkatlösung ausgefälltes Kobaltsuperoxyd Zinkoxyd mit niederreifsen würde; immerhin wurde um die eventuelle Brauchbarkeit einer auf dem verschiedenen Verhalten beider Metalle gegen Ätzalkali beruhenden analytischen Trennung zu prüfen, eine Versuchsreihe angestellt.

Abgemessene Volumina der Kobalt- und Zinklösung wurden mit reinem Ätzkali stark alkalisch gemacht und die auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale erwärmte Lösung mit 0.5 bis 1 g Kaliumpersulfat versetzt. Das Kobaltsuperoxyd setzte sich in gut filtrierbarer Form, ohne an der Schale anzuhaften, ab, wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und in schwefliger Säure und Schwefelsäure gelöst. Nach dem Eindampfen und Neutralisieren wurde die Kobaltsulfatlösung in das Ammondoppeloxalat übergeführt und das Kobalt elektrolytisch gefällt. In der ätzalkalischen Zinkatlösung wurde das Zink nach Ansäuern mit Essigsäure als Sulfid gefällt.

Nummer	Angewandt		Gefunden		Differenz	
	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg	Zn in mg	Co in mg
I	64.4	148.6	52.9	159.9	−11.5	+11.3
II	161.1	148.6	149.0	160.5	−12.1	+11.9
III	257.7	148.6	246.9	159.7	−10.8	+11.1

Wie erwartet, bleiben beträchtliche Zinkmengen beim Kobalt.

Nach den vorliegenden Versuchen erhält man bei der quantitativen Trennung des Zinks vom Kobalt die genauesten Resultate, wenn man aus der Cyankalilösung beider Metalle das Zink als Sulfid fällt und dann nach Zerstörung des komplexen Kaliumkobalticyanids das Kobalt abscheidet.

Etwas weniger scharfe, aber immer noch befriedigende Resultate giebt die Abscheidung des Zinksulfids aus schwach essigsaurer Lösung.

Die vielfach empfohlene Methode der Abscheidung des Kaliumkobaltinitrits giebt, in der üblichen Weise ausgeführt, bei Anwesenheit von Zink ungenaue Werte, da das Kaliumkobaltinitrit wesentliche Mengen des Zinks chemisch bindet. Bessere Resultate erhält man jedoch, wenn man, statt neutrale Salzlösungen anzuwenden, dieselben essigsauer macht und sie in dem Überschufs des angesäuerten Kaliumnitrits einfliefsen läfst. Immerhin bleibt der Fehler in der Zinkbestimmung auch hier noch auf der Höhe von 1 $^0/_0$ der angewandten Menge.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N, 9. Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1902.

Nachtrag zu der Mitteilung „Über kolloïdales Tellur".

Von

A. Gutbier.

Bei den Untersuchungen über die Möglichkeit, das Hydrosol des Tellurs zu erhalten, habe ich jetzt auch noch andere Reduktionsmittel, als das Hydrazinhydrat, auf Tellurlösungen einwirken lassen, und es ist mir hierbei gelungen, das Hydrosol des Tellurs auch noch mittels verdünnter Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und von unterphosphoriger Säure darstellen zu können.

Hydroxylaminchlorhydrat wirkt in starker Verdünnung auf ebenfalls sehr verdünnte ammoniakalische Lösungen des Tellurs, und verdünnte Lösungen von unterphosphoriger Säure auf neutrale, saure und alkalische Tellurlösungen — natürlich in angemessener Verdünnung — hydrosolbildend ein.

Die entstehenden Hydrosole entsprechen der beschriebenen braunen Modifikation des Tellursoles, lassen sich aber nur schwierig und kaum ohne Zersetzung dialysieren, da die in der Lösung enthaltenen Elektrolyte auf das Hydrosol zerstörend einwirken.

Auch mittels schwefliger Säure und sogar unter Anwendung von Natriumbisulfitlösungen lassen sich in grofsen Verdünnungen aus salzsauren Tellurlösungen die flüssigen, aber auch in diesem Falle ziemlich unbeständigen Hydrosole gewinnen, die meist der braunen und nur selten der blaugrauen Modifikation entsprechen.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1902.

Über die quantitative Trennung des Zirkons vom Eisen.

Von

A. Gutbier und G. Hüller.

Für die quantitative Trennung von Zirkon und Eisen, welche man bei der Analyse der zirkoniumhaltigen Mineralien öfters auszuführen hat, sind bereits verschiedene Vorschläge gemacht worden.[1]

Von allen diesen Methoden dürfte das von A. Classen[2] beschriebene Verfahren wohl die am meisten einwandsfreien Resultate liefern; da aber noch manchen Laboratorien die Einrichtung zur Ausführung von Elektrolysen fehlt und es andererseits in diesem Falle darauf ankam, eine auf gewöhnlichem analytischen Wege auszuführende Trennungsmethode anwenden zu können, welche sowohl nicht zuviel Zeit beansprucht, als auch zufriedenstellende Resultate liefert, haben wir ein Verfahren ausprobiert, welches unserer Erfahrung nach auch bei der quantitativen Trennung von Aluminium und Eisen die besten Resultate liefert.

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dafs Eisenoxyd beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zu metallischem Eisen reduziert wird, während das Zirkonoxyd bei einer solchen Behandlung sein Gewicht nicht im mindesten verändert, wie wir durch exakte Versuche an einem reinen, bis zur Gewichtskonstanz geglühten Zirkonoxyd nachgewiesen haben. Aus der Gewichtsdifferenz, welche der an Eisen gebundenen Sauerstoffmenge entspricht, läfst sich so einfach der Eisengehalt des Oxydgemisches berechnen.

---

[1] Vergl. hierüber: R. Hornberger, *Ann. Chem.* **181**, 234; Chancel, *Ann. Chem.* **108**, 237; Strohmeyer, *Ann. Chem.* **113**, 127; Baskerville, *Journ. Am. Chem. Soc.* **16**, 475; Hillenbrand, *Bull. U. St. Geological Survey* **148**, 15 und **176**, 67; *Z. anorg. Chem.* **7**. 434; Matthews, *Journ. Am. Chem. Soc.* **20**, 846; Bailey, *Ann. Chem.* **282**; Havens und Way, *Z. anorg. Chem.* **21**, 389; Hinz, *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 421; A. Classen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 2783.

[2] l. c.

Die Analysen wurden mit abgewogenen Mengen chemisch reinen Zirkonnitrats — beständige Lösungen von Zirkonsalzen lassen sich kaum darstellen, da sich diese bald unter Abscheidung von basischen Salzen zersetzen — und mit Eisenchloridlösungen, deren Gehalt an Fe_2O_3 nach verschiedenen Methoden genau bestimmt waren, ausgeführt.

Die quantitativen Analysen des Zirkonnitrats wurden zuerst in der Weise ausgeführt, dafs eine genau abgewogene Menge des Salzes, das seinerseits erst bis zur Gewichtskonstanz im Schwefelsäureexsikkator getrocknet worden war und dann in gut schliefsenden Wägegläschen ebenfalls im Exsikkator aufbewahrt wurde, in Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure gelöst und warm mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzt wurde; alsdann wurde solange erwärmt, bis der Niederschlag sich gut zu Boden gesetzt hatte und der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Der abfiltrierte Niederschlag wurde gut ausgewaschen und dann mitsamt dem Filter bei 110° getrocknet; der Niederschlag wurde möglichst vom Filter befreit, dieses in einem tarierten Porzellantiegel verascht, dann der Niederschlag hinzu gegeben, und das Ganze bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Indessen zeigten die so erhaltenen Analysen, dafs die Fällung auf diesem Wege nicht vollständig war und die Resultate manchmal sogar um 1.5% differierten:

1.	0.5181 g	Substanz ergaben	0.2414 g	Zirkonoxyd	= 34.43 %	Zr.
2.	0.3209 g	„ „	0.1450 g	„	= 33.40 „	„
3.	0.3756 g	„ „	0.1709 g	„	= 33.62 „	„
4.	0.4268 g	„ „	0.1976 g	„	= 34.20 „	„
5.	0.4300 g	„ „	0.2031 g	„	= 34.91 „	„

Infolgedessen wurde bei den weiteren Analysen das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht und die Fällung nochmals wiederholt; jetzt stimmten die Analysen, wie ersichtlich, gut überein und der Gehalt des Zirkonnitrats wurde im Mittel zu 35.27% Zr bestimmt:

1.	0.5231 g	Substanz ergaben	0.2497 g	Zirkonoxyd	= 35.29 %	Zr.
2.	0.3791 g	„ „	0.1806 g	„	= 35.21 „	„
3.	0.4218 g	„ „	0.2015 g	„	= 35.31 „	„
4.	0.4866 g	„ „	0.2319 g	„	= 35.27 „	„

Zum Zwecke der einwandsfreien Eisenbestimmung stellten wir uns aus reinem Eisenchlorid eine Lösung dar, deren Gehalt auf

dreifache Weise festgestellt wurde. Wir fanden in 10 ccm der Eisenchloridlösung: 1. beim Titrieren mit Permanganat 0.0982 g und 0.0984 g Fe_2O_3, 2. bei der Fällung mit Natriumacetat 0.0979 g Fe_2O_3, und 3. bei der Fällung mit Ammoniak 0.0982 g und 0.0980 g Fe_2O_3. Somit enthielt die Lösung in 10 ccm 0.0981 g Fe_2O_3 oder, in 20 ccm, die wir später immer anwandten 0.1962 g Fe_2O_3.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde eine Eisenchloridlösung angewandt, welche in 10 ccm nach drei übereinstimmenden Analysen 0.0895 g Fe_2O_3 enthielt.

Zur Ausführung der Analyse verfuhren wir nun einfach so, daſs wir eine genau abgewogene Menge des Zirkoniumnitrats mit Wasser und einigen Tropfen Säure in Lösung brachten, zu dieser Lösung die 20 ccm unserer Eisenchloridlösung hinzuflieſsen lieſsen, und die Elemente als Hydroxyde in der Hitze durch wenig überschüssiges Ammoniak ausfällten. Nachdem nun über einem Asbestdrahtnetz solange erwärmt worden war, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr zu bemerken und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde zuerst mehrmals mit heiſsem Wasser dekantiert, der Niederschlag dann auf das Filter gebracht, in der üblichen Weise ausgewaschen und bei 105° getrocknet.

Das Filtrat wurde mitsamt dem Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit einigen Tropfen stark verdünnter Säure aufgenommen und in derselben Weise, wie oben beschrieben, weiter behandelt; der hierbei entstehende Niederschlag wurde auf ein besonderes kleines Filter gebracht und nach dem Auswaschen ebenfalls bei 105° getrocknet.

Die getrockneten Filter wurden von dem Niederschlage möglichst befreit, für sich an einem Platindrahte verascht und ihre Asche wurde darauf zu dem in einen bis zur Gewichtskonstanz geglühtem Porzellantiegel befindlichen Niederschlage gegeben.

Nachdem der so gefüllte Tiegel abermals bis zur Gewichtskonstanz geglüht und somit das Gesamtgewicht des aus $Fe_2O_3 + ZrO_2$ bestehenden Niederschlages festgestellt worden war, wurden die Oxyde in einer Achatschale möglichst fein zerrieben, hierauf in ein gewogenes Platinschiffchen eingewogen und im Wasserstoffstrome, der wie üblich gereinigt war,[1] erhitzt, wobei die Temperatur zum Schlusse bis zur Rotglut gesteigert wurde; nachdem das Schiffchen im Wasserstoffstrome erkaltet war, wurde es gewogen und hierauf

[1] Vergl. A. Gutbier, *Lieb. Ann.* **320**, 52 ff.

der ganze Prozefs so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Beleganalysen.

I. Reihe.

Nummer	Angewandte Substanz		Berechnet für		Gefunden für		
	Zirkonnitrat in g	Eisenlösung in ccm	Fe_2O_3 in g	ZrO_2 in g	$ZrO_2 + Fe_2O_3$ in g	Fe_2O_3 in g	ZrO_2 in g
1	0.3587	20	0.1962	0.1711	0.3674	0.1960	0.1714
2	0.7324	20	0.1962	0.3494	0.5454	0.1964	0.3490
3	0.4898	20	0.1962	0.2337	0.4301	0.1961	0.2340
4	0.2950	20	0.1962	0.1407	0.3369	0.1962	0.1407
5	0.1825	20	0.1962	0.0871	0.2830	0.1961	0.0869
6	0.2431	20	0.1962	0.1160	0.3125	0.1959	0.1166
7	0.4391	20	0.1962	0.2144	0.4103	0.1961	0.2142
8	0.6518	20	0.1962	0.3110	0.5069	0.1963	0.3110
9	0.3235	20	0.1962	0.1543	0.3501	0.1961	0.1543

II. Reihe.

Nummer	Angewandte Substanz		Berechnet für	Gefunden für	
	Zirkonnitrat in g	Eisenlösung in ccm	Fe_2O_3 in g	$Fe_2O_3 + ZrO_2$ in g	Fe_2O_3 in g
1	0.1445	10	0.0895	0.1581	0.0894
2	0.1675	10	0.0895	0.1636	0.0895
3	0.1126	10	0.0895	0.1432	0.0892
4	0.1420	10	0.0895	0.1570	0.0896
5	0.1808	10	0.0895	0.1517	0.0895

Durch diese Beleganalysen ist also die Brauchbarkeit der von uns angewandten Methode erwiesen.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1902.

Über die Tellursäure.

Von

A. Gutbier und F. Flury.

Der eine von uns hat vor kurzem einige Untersuchungen über die Tellursäure veröffentlicht;[1] wir haben uns mit dem Studium dieser interessanten Verbindung weiter beschäftigt und werden im folgenden über die bis jetzt erhaltenen Resultate berichten. Leider ist die krystallographische Untersuchung der Tellursäure, die wir ebenfalls in Angriff genommen haben,[2] noch nicht zu Ende geführt worden; wir werden bald darauf zurückkommen und ausführlichen Bericht darüber erstatten.

Was die Darstellungsweise der Tellursäure anlangt, so arbeiten wir ausschliefslich nach dem Staudenmaier'schen Verfahren,[3] nachdem es sich gezeigt hat, dafs man damit am raschesten zum Ziele kommt und ausgezeichnete Ausbeuten erhält. Versuche zur Darstellung der Tellursäure aus der tellurigen Säure durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung sind fehlgeschlagen; ebenso hat auch P. Köthner[4] weder durch Oxydation des Tellurs mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischen und sauren Lösungen, noch durch direkte Oxydation von Tellur mit Chromsäureanhydrid befriedigende Resultate erhalten können.

Die Oxydation des Tellurs nach Staudenmaier wird bekanntlich in salpetersaurer Lösung mit Chromsäure ausgeführt, und zwar verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$3TeO_2 + 2CrO_3 + 9H_2O = 3H_6TeO_6 + Cr_2O_3.$$[5]

---

[1] A. Gutbier, Beiträge zur Kenntnis der Tellursäure, *Z. anorg. Chem.* **29**, 22—35.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2114.

[3] *Z. anorg. Chem.* **10**, 189 ff.

[4] *Lieb. Ann.* **319**, 19.

[5] Das Atomgewicht des Tellurs wurde bei allen Berechnungen den neuesten Untersuchungen zufolge Te = 127.6 angenommen.

Demnach benötigen 100 g Tellur zur Überführung in Tellursäure 52.5 g Chromsäureanhydrid; arbeitet man nun in stark salpetersaurer Lösung und mit einem Überschusse von Chromsäureanhydrid, so erhält man nach unseren Beobachtungen häufig bei mehrtägigem Stehenlassen der durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentrierten Lösungen prächtige Krystallisationen von dunkelpurpurner Farbe, die dadurch leicht Anlafs zu unangenehmen Enttäuschungen geben, dafs man sie für verunreinigte Tellursäure anzusehen geneigt ist.

Genau, wie die Tellursäure selbst, bestehen diese Krystalle aus schiefen Säulen und bilden eine fest zusammenhängende grob krystallinische Scheibe; sie lösen sich leicht in Wasser und werden durch konzentrierte Salpetersäure, wenn auch nach längerem Stehen erst, aus ihrer wässerigen Lösung wieder in krystallinischem Zustande abgeschieden. Obwohl alle diese Eigenschaften der Tellursäure eigentümlich sind, gelang es uns doch nicht, ein reines Präparat zu erhalten und deshalb führten wir zuerst eine qualitative Analyse der Substanz aus; einige Krystalle wurden mit starker Salpetersäure abgewaschen und, nachdem sie im Vakuum über Ätzkali getrocknet waren, in wenig Wasser aufgelöst; die Lösung wurde mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruches gekocht und alsdann mit Schwefeldioxyd gesättigt; nach kurzer Zeit schieden sich aus der klaren, grünen Lösung geringe Mengen von fein verteiltem Tellur aus. Die Krystalle schmolzen beim Erhitzen im Glühröhrchen unter reichlicher Entwickelung von Wasserdämpfen und rotbraunen Stickoxydgasen, und hinterliefsen dabei eine amorphe, grünlich gefärbte Masse, in welcher Tellur nachgewiesen werden konnte.

Um nun zu ermitteln, ob eine Doppelverbindung von Tellur mit Chrom oder nur ein durch Tellur verunreinigtes Chromsalz vorlag, wurden einzelne, gut ausgebildete Krystalle verschiedener Proben ausgesucht, vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure und wenig kaltem Wasser abgespült, im Vakuum über Ätzkali getrocknet und der Analyse unterworfen. Infolge der äufserst leichten Löslichkeit konnte die Substanz aus reinem Wasser nicht umkrystallisiert werden.

Hatten schon die Eigenschaften der Substanz die Vermutung nahegelegt, dafs wir es nur mit Chromnitrat, dem Spuren von Tellursäure oder auch Tellurnitrat beigemengt waren, zu thun hatten, so wurde dies durch die quantitative Analyse bestätigt.

Wir fanden für Stickstoff — nach der Methode von SCHULZE-TIEMANN bestimmt:

0.08818 g Substanz ergaben 0.036195 g N_2O_5.

($V = 17$ ccm; $B = 730$ mm; $t = 18^0$; $f = 15.33$ mm; folglich $Vo = 15$ ccm NO.)

Die Chrombestimmung ergab folgende Werte:

a) 0.04157 g Substanz hinterliefsen 0.0079 g Cr_2O_3.
b) 0.2939 g „ „ 0.05705 g Cr_2O_3.

Bei Vergleichung der Ergebnisse erscheint die Substanz also wirklich als ein normales Chromnitrat mit 9 Molekülen Krystallwasser, welches in seinen 1—2 cm grofsen Individuen Tellursäure bezw. Tellurnitrat in unabwägbaren Mengen mechanisch eingeschlossen enthält.

Berechnet für $Cr(NO_3)_3 + 9H_2O$:	Gefunden:
N_2O_5 : 40.50 %	41.05 %
Cr_2O_3 : 19.02 %.	a) 19.00 % b) 19.30 %.

Da zur Oxydation des aus 100 g Tellur erhaltenen Dioxyds zu Tellursäure 52.5 g Chromsäureanhydrid nötig sind, so hinterblieben bei der Reaktion 39 g Chromoxyd, welche sich mit der im Überschusse vorhandenen verdünnten Salpetersäure zu 205 g des soeben beschriebenen Chromnitrats vereinigen, das infolge seiner erheblichen Menge naturgemäfs bei der Isolierung der Tellursäure sehr störend wirken kann. Abgesehen von der Löslichkeit des Chromnitrats in Alkohol, ist eine Trennung bei Anwesenheit von gröfseren Mengen von Tellursäure auch noch dadurch möglich, dafs man die einigermafsen trockenen Krystalle auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt; hierbei schmelzen sie zu einer dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit zusammen, während die Tellursäure zu Boden sinkt und, nach dem Abgiefsen und genügendem Auswaschen mit Salpetersäure, wie üblich weiter behandelt werden kann.

Im allgemeinen wird man jedoch vorziehen müssen, die Lösung, wenn man einmal zu viel Chromsäure hinzugegeben hat, mit Salzsäure bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure einzudampfen, aus der Lösung alsdann das Tellur durch Schwefeldioxyd niederzuschlagen, und den Oxydationsprozefs zu wiederholen.

Mit Rücksicht darauf empfehlen wir, nicht zu grofse Quantitäten des Tellurs auf einmal zu verarbeiten und folgendes Verfahren einzuschlagen:

Man löse das Tellur durch Eintragen des fein gepulverten Materiales in möglichst wenig verdünnter warmer Salpetersäure auf — eine geringe Abscheidung von Tellurdioxyd läfst sich hierbei nur selten vermeiden — und gebe zu der zum Sieden erhitzten Lösung nach und nach gerade so viel einer verdünnten, wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid hinzu, bis die braune Farbe der Lösung nach halbstündigem Erhitzen nicht mehr in grün umschlägt. Alsdann kann man sicher sein, beim Abdampfen der Flüssigkeit die bekannte Krystallscheibe zu erhalten, welche nach 2—3maligem Lösen in wenig heifsem Wasser und Wiederausfällen mittels Salpetersäure unter Zusatz einiger geringer Tropfen Alkohol ein annähernd reines Präparat von Tellursäure liefert, das man zur weiteren Reinigung noch öfters aus wenig heifsem Wasser unter Störung der Krystallisation umkrystallisiert.

Betreffs der Fällung der Tellursäure durch Salpetersäure haben wir folgende Beobachtungen gemacht:

Aus sehr verdünnten Lösungen fällt die Tellursäure erst nach längerer Zeit in feinsten Flocken aus, die ziemlich lange in der Flüssigkeit suspendiert bleiben, dann sich senken und am Boden oft zu sehr schön ausgebildeten Krystallindividuen zusammenwachsen.

Bei mäfsig konzentrierten Lösungen entsteht auf Zusatz des mehrfachen Volumens Salpetersäure bald eine milchige Trübung und Bildung von sternartigen Rosetten aus kleinen prismatischen Krystallen an der Wandung des Becherglases; häufig bilden sich auch zwischen diesen, deutlich durch ihren starken Glanz erkenntlich, Einzelkrystalle der regulären Modifikation, die im Gegensatze zu den Rosetten sehr fest am Glase haften bleiben, während letztere bei der leichtesten Erschütterung abfallen.

Bei sehr stark konzentrierten Lösungen erstarrt das Ganze sofort bei Zugabe der Salpetersäure zu einem Krystallbrei, der grofse Neigung hat, sich zu einer zusammenhängenden Scheibe zu verfestigen.

Die besten Resultate bei dieser Reinigungsart erhielten wir durch Vermischung von kochend heifs gesättigten Tellursäurelösungen mit dem 3—4fachen Volumen starker Salpetersäure, die bis auf 10° abgekühlt worden war, unter gleichzeitigem Umrühren des Gemisches mit einem starken Glasstabe. Die Säure fällt dann sehr

fein verteilt in hoher Reinheit aus und liefert eine vollkommen klare Lösung.

Wenn manche Autoren, wie u. a. PRAUSE[1] angeben, dafs die Tellursäure niemals frei von einem aquamarinblauen Schimmer, der von eingeschlossenem Chromoxyd herrühre, zu erhalten sei, so ist dem zu entgegnen, dafs reine Tellursäure, wie wir mit Präparaten beweisen können, absolut farblos ist.

OPPENHEIM[2] beschrieb die Säure als eine sehr hygroskopische Substanz, deren leicht matt werdende Flächen eine krystallographische Messung nicht zuliefsen; STAUDENMAIER[3] hat schon darauf hingewiesen, dafs diese Behauptung irrig sei, und dafs diese von OPPENHEIM beobachtete Erscheinung höchstwahrscheinlich auf einen Gehalt an Schwefelsäure zurückzuführen sei. Wir können dies bestätigen, denn wir machten dieselbe Beobachtung wie OPPENHEIM beim Umkrystallisieren einer Probe von Tellursäure aus schwefelsäurehaltigem Wasser; die Tellursäure hält Schwefelsäure sehr zäh zurück und es sei wiederholt darauf hingewiesen, dafs man bei allen, namentlich aber bei quantitativen Arbeiten, sich unbedingt davor hüten mufs, Schwefelsäure mit in Reaktion zu bringen.

Leider ist es uns bisher noch nicht gelungen, das Hydrat der Tellursäure, welches STAUDENMAIER[4] zuerst erhalten hat, in so reinem Zustande zu gewinnen, dafs wir eine erfolgreiche chemische und krystallographische Untersuchung hätten beginnen können. Das Hydrat — nach STAUDENMAIER $H_2TeO_4 + 6H_2O$ —, welches wir nach den Ansichten, die wir von der Tellursäure haben, als $H_6TeO_6 + 4H_2O$ bezeichnen möchten,[5] ist nur in sehr starker Winterkälte haltbar; wir hoffen, die Untersuchung darüber im nächsten Winter ausführen zu können und behalten uns vor, später darüber zu berichten.

Verdampft man gröfsere Mengen von wässerigen noch nicht völlig reinen Tellursäurelösungen behufs Krystallisationsversuche auf dem Wasserbade, so ereignet es sich manchmal, dafs die an sich völlig klaren Flüssigkeiten durch Ausscheidung amorpher Stoffe getrübt erscheinen; diese Ausscheidungen sind weder durch länger

[1] Inaug.-Dissertation, Leipzig 1901, S. 9.
[2] Inaug.-Dissertation, Göttingen 1857.
[3] l. c.
[4] STAUDENMAIER, *Z. anorg. Chem.* **10**, 189 ff.
[5] A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **29**, 22—35.

fortgesetztes Erwärmen, noch durch Zugabe von frischem Lösungsmittel wieder in Lösung zu bringen.

Wir haben diese Erscheinung verschiedene Male und zwar in zwei Formen beobachten können.

In dem einen Falle trübte sich die vorher klare Lösung milchigweifs; die Ausscheidung war jedoch so fein verteilt, dafs man die milchige Flüssigkeit durch jedes Filter giefsen konnte, ohne dadurch eine sichtliche Klärung zu erzielen, selbst tagelanges Stehen der Flüssigkeit bewirkte kein Absitzen der trübenden Substanz. Indifferente Zusätze, wie Kochsalz u. ä., führten ebenfalls zu keinem Resultate; die Isolierung des trübenden Stoffes, der übrigens seiner Leichtigkeit zufolge nur in sehr geringen Mengen in der Flüssigkeit suspendiert gewesen sein konnte, stiefs deshalb auf Hindernisse, die eine Analyse unmöglich machten; Zusatz von Salzsäure bewirkte sofortige Lösung der Suspension und Klärung der Flüssigkeit unter Gelbfärbung.

Die Ausscheidung der zweiten Art bestand in der Absonderung einer sehr voluminösen, gallertartigen, wolkigen Masse, die sich wohl sehr leicht abfiltrieren, dagegen nur sehr unvollkommen auswaschen liefs, da sie immer wieder geringe Mengen von Tellursäure an die Waschflüssigkeit abgab, selbst bei tagelang andauernder Erschöpfung durch kochend heifses Wasser.

Zur Ausführung einer Analyse wurden diese, soeben beschriebene, farblose Gallerte sorgfältigst gewaschen und noch feucht in einen Exsikkator gebracht, in welchem sie etwa acht Tage lang über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Im trockenen Zustande erschien sie als ein hornartiger, undurchsichtiger Körper von sehr schwach gelblicher Farbe, der sich leicht zu Pulver zerreiben liefs, das seinerseits weifs mit einem Stich ins Gelbe erschien; unter dem Mikroskope liefs sich eine krystallinische Struktur nicht erkennen. Im Röhrchen erhitzt, gab die Substanz Wassertröpfchen; in Wasser kaum merklich löslich, wurde sie von warmer verdünnter Salzsäure leicht und vollständig aufgenommen. Die bernsteingelbe, salzsaure Lösung entwickelte beim Kochen Chlor und liefs auf Zusatz von Schwefeldioxyd Tellur fallen, ein Beweis für die Anwesenheit einer wasserhaltigen Verbindung des sechswertigen Tellurs.

Eine weitere Probe der Substanz wurde langsam und vorsichtig im Glühröhrchen erhitzt, wobei sie sich unter Entwickelung von

Wasserdämpfen zunächst schön orangerot, endlich rein weiſs färbte; bei beginnender Rotglut schmolz der weiſse Rückstand zu orangefarbenen klaren Tröpfchen, die ein geringes weiſses Sublimat ausstieſsen und beim Erkalten wieder weiſs und undurchsichtig wurden, ein Charakteristikum des Tellurdioxyds.

Da im Verlaufe des Reinigungsverfahrens der Tellursäure zum Teil ausnahmsweise auch Porzellanschalen zur Verwendung gelangt waren, lag der Gedanke an eine etwa stattgefundene Aufnahme von Kieselsäure oder von Metallen, wie Calcium, Aluminium, Magnesium oder von Alkalien durch die Flüssigkeit nahe, zumal die Tellursäure bekanntlich mit allen diesen Elementen teils gummiähnliche, teils flockige und meist sehr schwerlösliche Salze zu bilden im stande ist. Indessen lieſs eine auſserordentlich sorgfältig ausgeführte Analyse auf alle oben genannten Stoffe alle Bedenken bezüglich der Reinheit der Substanz schwinden, denn es ergab sich bei der qualitativen Prüfung, daſs die Substanz nur Tellur und die Elemente des Wassers enthielt.

Die quantitative Untersuchung bot insofern hohes Interesse, als es vielleicht gelingen konnte, auf diesem Wege zu der schwerlöslichen Tellursäure b von Berzelius zu kommen, deren Existenz in letzter Zeit bezweifelt worden ist.[1] Diese fragliche Modifikation, der Berzelius die Formel H_2TeO_4 zuerkannt hat, und die er den gelben, unlöslichen Salzen der Tellursäure zu Grunde legte, ist ja ebenfalls durch ihre auffallend langsame Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Wie die Untersuchungen von Staudenmaier[2] und des einen von uns[3] gezeigt haben, ist es unmöglich, durch Erhitzen und dadurch bewirkte Wasserentziehung von der Säure H_6TeO_6 zu der Säure H_2TeO_4 zu gelangen, denn mit den letzten, hartnäckig zurückgehaltenen Anteilen Wasser verliert die Säure unter Zersetzung des Moleküles H_2TeO_4 bereits Sauerstoff.

Daſs die Wassertoffatome in der Tellursäure sich anders verhalten, als es einem Dihydrate zukommen würde, ist auch durch die exakten Untersuchungen von F. Mylius[4] neuerdings wieder bewiesen worden; wir sehen in der Auffindung des Natriumsalzes $Na_4TeO_5 + 8H_2O$, sowie des Lithiumsalzes $Li_4TeO_5 + H_2O$, welche

[1] Siehe A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **29**, 22.
[2] Siehe Staudenmaier, *Z. anorg. Chem.* **10**, 189.
[3] Siehe A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **29**, 22—35.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, II, 2208 ff.

MYLIUS beschrieben hat, eine weitere Stütze für die bereits ausgesprochene Ansicht des einen von uns,[1] dafs die Tellursäure als sechsbasische Säure aufgefafst werden mufs.

In seiner interessanten Abhandlung prüfte F. MYLIUS[2] eingehend die Hydrate der Tellursäure und stellte die Existenz weifser wasserhaltiger Modifikationen der Tellursäure fest, die sehr langsam in die wässerige Lösung übergehen; er beschrieb auch mehrere dieser langsam löslichen Zwischenstufen, und bestätigte die auch von uns beobachtete Thatsache, dafs stark übersättigte Tellursäurelösungen in der Wärme nicht die Fähigkeit haben, Krystalle abzuscheiden.

Die quantitativen Wasserbestimmungen wurden so ausgeführt, dafs die in einem Porzellan- oder Platinschiffchen befindliche Substanz in einer schwer schmelzbaren Glasröhre auf dem Verbrennungsofen bis zur vollständigen Austreibung des Wassers erhitzt wurde, während ein sorgfältig getrockneter Luftstrom durch die Röhre strich; das Wasser wurde in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen. Bei der Ausführung der Analysen wurde besonders darauf geachtet, dafs die Temperatur nicht bis zur Verflüchtigung des Tellurdioxyds gesteigert wurde, da dieses nämlich bei Rotglühhitze im Luftstrom sublimirbar ist und eventuell mit in das Chlorcalciumrohr gelangen könnte. Um ganz sicher zu gehen, wurden noch zwei ausgeglühte, reine Asbestpfropfen in der Röhre vorgelegt, und die Erhitzung selbst wurde in der Weise reguliert, dafs nur so weit erhitzt wurde, bis die orangegelbe Farbe des Tellurtrioxyds gerade eben verschwunden war.

Die Analysen ergaben nun folgendes:

I. 0.3869 g der, wie oben beschrieben, getrockneten Substanz ergaben 0.1280 g = 33.08 % Wasser.

Dies würde einem Hydrat der Formel $H_2TeO_4 + 4H_2O$ entsprechen, für welches sich 33.18 % Wasser berechnen; unter Zugrundelegung der unsicheren Pyrotellursäure $H_2Te_2O_7$ entspräche der Zusammensetzung $H_2Te_2O_7 + 9H_2O$ ein Wassergehalt von 33.33 %.

II. Ein weiterer Teil der Substand wurde allmählich höheren Temperaturen ausgesetzt, wobei sich zwischen 50 und 60° eine Gewichtskonstanz vorübergehend bemerkbar machte; eine Probe davon wurde analysiert:

0.2008 g Substanz ergaben 0.0510 g = 25.40 % Wassser.

---

[1] A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **29**, 22.

[2] F. MYLIUS, l. c.

Dieser Wassergehalt läfst sich mit keiner Formel in Einklang bringen; $H_2TeO_4 + 2H_2O$ würden 20.96 % und $H_2Te_2O_7 + 6H_2O$ würden 26.47 % Wasser erfordern.

III. Eine Probe, die nach dem Trocknen bei 100° entnommen war, lieferte 16.01 % Wasser; ihr Gehalt war demnach schon um ein Beträchtliches unter den für $H_2TeO_4 + 2H_2O$ mit 20.96 % berechneten herabgesunken.

IV. Zwischen 170 und 190° zeigte die Substanz zum zweiten Male eine länger bestehende Gewichtskonstanz; eine Probe, die nach dem Trocknen bei 180° entnommen wurde, ergab bei der Analyse folgendes:

0.8097 g Substanz ergaben 0.0793 g = 9.79 % Wasser.

Dieser Wassergehalt kommt der Zusammensetzung H_2TeO_4 schon etwas näher, für die sich 9.32 % berechnen; zur Kontrolle wurde auch noch eine Tellurbestimmung ausgeführt, welche folgende, für H_2TeO_4 mit 65.82 % berechnete, leidlich übereinstimmende Zahl ergab:

0.3022 g Substanz ergaben 0.1970 g = 65.20 % Tellur.

V. Die Substanz wurde von nun an ohne Beachtung der Temperatur langsam weiter erhitzt; sie begann, sich bald schön orangerot zu färben. Als diese Färbung bei der ganzen Menge der Substanz gleichmäfsig erschien, wurde eine Probe davon im Glühröhrchen für sich erhitzt, wobei sie sich als völlig wasserfrei erwies; es konnte deshalb nur noch eine Tellurbestimmung vorgenommen werden. Das orangefarbene Pulver wurde zu diesem Behufe in heifser starker Salzsäure aufgelöst, wobei eine Chlorentwickelung bemerkbar war. Aus der verdünnten salzsauren Lösung wurde das Tellur mittels unterphosphoriger Säure quantitativ abgeschieden.[1]

Der Analyse nach, welche folgende Zahlen ergab:

a) 0.1130 g Subtanz ergaben 0.0818 g = 72.39 % Tellur
b) 0.1070 g „ „ 0.0780 g = 72.90 % „

lag reines Tellurtrioxyd vor, für welches sich 72.58 % Tellur berechnen.

VI. Bei weiterem Erhitzen verringerte sich das Gewicht der Substanz immer mehr, bis das Pulver wieder ganz rein weifs ge-

[1] Über diese neue quantitative Fällungsmethode soll baldigst berichtet werden.

worden war, worauf völlige Gewichtskonstanz eintrat. Das Endprodukt wurde nur einer qualitativen Prüfung unterzogen und erwies sich, wie vorauszusehen war, als Tellurdioxyd.

Es bestehen demnach aufser der Tellursäure und ihren bekannten leichtlöslichen Hydraten noch andere schwerlösliche Hydrate von sehr verschiedenem Wassergehalt und der eigenartigsten Zusammensetzung, welche aber ihr Wasser bei dem Erhitzen mehr oder weniger leicht abgeben und als Endprodukt immer Tellurdioxyd liefern, während die gesuchte Zwischenstufe H_2TeO_4 anscheinend nicht isoliert werden kann.

Ob in diesen Hydraten die Pyrotellursäure, oder wie wir geneigt sind, zu vermuten eine Tetratellursäure angenommen werden mufs, läfst sich aus den vorliegenden, vorläufigen Untersuchungen noch nicht mit Bestimmtheit folgern; in dieser Hinsicht decken sich unsere Anschauungen vollkommen mit denen von F. Mylius,[1] welcher sagt:

„Die Modifikationen der Tellursäure sind also sehr mannigfaltig; sie sind teils krystallisiert, teils amorph, teils wasserreich, teils wasserarm oder wasserfrei, teils schnell, teils langsam in Wasser löslich, und man ist von ihrer endgültigen Identifizierung noch weit entfernt."

Die Untersuchung der wenig charakterisierten Hydratstufen der Tellursäure auf chemischem Wege ist äufserst mühsam und sehr zeitraubend, indessen werden wir nach wie vor versuchen, die Tellursäure b — H_2TeO_4 — von Berzelius zu gewinnen; auch soll versucht werden, mit Hilfe physikalischer Methoden eventuell eine bessere Handhabe zur Klassifikation der oben beschriebenen Hydrate ausfindig zu machen.

[1] l. c.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1902.

Über das flüssige Hydrosol des Selens.

Von

A. Gutbier.

Das flüssige Hydrosol des Selens ist bereits im Jahre 1885 von Hans Schulze[1] auf folgende Weise erhalten worden:

Er behandelte eine neutrale, sehr verdünnte Lösung von Selendioxyd mit der berechnenten Menge von Schwefeldioxyd und erhielt so eine rote, im auffallenden Lichte fluoreszeierende Flüssigkeit, aus der Elektrolyten das Gel ausschieden. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen von Selendioxyd bildete sich zwar teilweise ein Niederschlag, welcher aber nur das feste Hydrosol des Selens darstellte, da er beim Verdünnen mit Wasser von letzterem vollständig aufgenommen wurde.

Ich habe nun die von mir letzthin beschriebene Methode[2] zur Darstellung von flüssigen Hydrosolen auch auf das Selen angewandt und so sowohl das feste — dieses allerdings nur selten — als auch das flüssige Hydrosol des Selens darstellen können, welche sich durch unbegrenzte Haltbarkeit auszeichnen.

Zu diesem Zwecke wird 1 g Selendioxyd — welches nach besonderem Verfahren gereinigt war — mit $^1/_2$ l lauwarmen, destillierten Wassers übergossen und zu der so dargestellten, verdünnten Lösung eine stark verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat (1 : 2000) tropfenweise hinzugegeben. Meist tritt, wenn die Temperatur des Wassers richtig getroffen war, sofort eine Gelbfärbung der Flüssigkeit ein; bei höherem Erhitzen geht dann diese Farbe in dunkelrot über.

Die gleiche Reaktion tritt auch ein, wenn man die vermischten Lösungen ruhig stehen läfst.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **32**, 390.

[2] *Z. anorg. Chem.* **31**, 448.

Das so gebildete flüssige Hydrosol des Selens wird nun in einen bereits vorbereiteten Dialysator gegossen und bis zur völligen Reinigung dialysiert.

In gereinigtem Zustande stellt das Hydrosol eine im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden Lichte blau fluoreszeïrende Flüssigkeit dar, welche sich durch Kochen konzentrieren läſst und ohne Zersetzung filtriert werden kann.

Durch Elektrolyten wird das Gel ausgeschieden, und zwar zeigt sich dies dadurch deutlich an, daſs die ursprünglich rote Flüssigkeit im durchfallenden Lichte blaustichig rot wird; mit diesem Momente beginnt der Zerfall des Hydrosols, und das Gel scheidet sich nun als sogenanntes rotes Selen ab, welches dann bei dem Erhitzen in die schwarze Modifikation übergeht.

Bei dem langsamen Eindunsten des Hydrosols über konzentrierter Schwefelsäure in einem Vakuumexsikkator erhält man bisweilen auch das feste Hydrosol des Selens, allerdings sehr oft und zum gröſsten Teile vermengt mit dem Hydrogel, als eine rote bröckelige Masse, die sich mit reinem Wasser wiederum zu dem flüssigen Hydrosole — wie gesagt aber nur zum Teil — auflösen läſst.

Weitere Versuche haben ergeben, daſs auch durch Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphorige Säure in der nötigen Verdünnung aus wässerigen Lösungen des Selendioxyds das flüssige Selenhydrosol gewonnen werden kann; indessen halten sich diese Sole, genau so wie es bei dem flüssigen Hydrosole des Tellurs beschrieben worden ist, nicht sehr lange, da die in der Flüssigkeit enthaltenen Elektrolyte selbst durch die Dialyse nur schwierig und unvollständig entfernt werden können.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1902.

Über die Verbindungen des Tellurs mit Jod.

Von

A. Gutbier und F. Flury.

Unter den Halogenverbindungen des Tellurs erregen diejenigen mit Jod das Interresse in erhöhtem Maſse, denn schon seit mehreren Jahrzehnten währt der Streit um die Stellung des Tellurs im periodischen Systeme der Elemente, ohne bis heute eine endgültige Beilegung gefunden zu haben.

Um so auffälliger muſs es nun aber erscheinen, daſs die Litteraturangaben über das Verhältnis vom Tellur zum Jod so überaus spärlich geblieben sind: Unsere ganzen Kenntnisse darüber verdanken wir den ersten Arbeiten von Berzelius, und nur die Doppelhalogenide von Tellur und den Alkalien sind in neuerer Zeit von L. Wheeler[1] entdeckt und eingehender untersucht worden.

Berzelius beschreibt ein Dijodid TeJ_2, ein Tetrajodid TeJ_4 und ein Oxyjodid von unbestimmter Zusammensetzung, über deren Eigenschaften wir auf die kurzen Angaben genannten Forschers angewiesen sind; über ihre Darstellungsweise ist nur wenig bekannt, und Methoden zur Reinigung und Analyse sind gar nicht vorhanden.

Wir gingen ursprünglich von der Absicht aus, mit irgend einer Jodtellurverbindung, falls wir dieselbe in reinem Zustande erhalten könnten, das Verhältnis der Atomgewichte zwischen Tellur und Jod in einwandsfreier Weise zu bestimmen, indessen hat die Erfahrung gelehrt, daſs man auf diesem Wege zu einem solchen Resultate nicht gelangen kann, da sich sowohl der Reinigung, als besonders auch der Analyse der Tellurjodide sehr erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellten, an welchen unser Vorhaben von vornherein scheiterte.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 3, 428.

Immerhin haben wir bei dieser Untersuchung ganz interessante Beobachtungen gemacht, die im folgenden kurz mitgeteilt seien.

Das Tellurdijodid TeJ_2 versuchten wir uns durch Zusammenschmelzen von chemisch reinem Tellur[1] und reinstem Jod in molekularen Verhältnissen darzustellen und erhielten so eine geschmolzene Masse, welche rein schwarz und leicht zerreiblich ist und nebenher auch etwas Metallglanz zeigt. Das so erhaltene Produkt ist sehr leicht schmelzbar.

Da das Jodid zum Zwecke der Reinigung nicht umkrystallisiert werden kann, wurde versucht, das Produkt zu sublimieren, wobei es sich aber zeigte, dafs es bei einer zur Sublimation gerade genügenden Temperatur bereits Zersetzung — unter Abgabe von Jod — erleidet.

Auch in einem indifferenten Gase läfst sich das Produkt unter den gewöhnlichen Bedingungen kaum unzersetzt sublimieren; nur bei sehr vorsichtigem Erhitzen und nicht zu hoher Steigerung der Temperatur lassen sich auf diese Weise hübsche, federartige Sublimate von ausgesprochenem Metallglanze isolieren, welche sich gegen Wasser beständiger erweisen, als die nur durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltenen Verbindungen.

Während der Sublimation findet nun aber stets ein mehr oder weniger bedeutender Jodverlust statt und daher kommt es auch, dafs die bei der Analyse gefundene Jodmenge nie mit der berechneten übereinstimmt, sondern verschiedentlich um 1—3 $^0/_0$ differiert.

Auch die zuerst — d. h. beim Zusammenschmelzen der berechneten Mengen — erhaltenen Verbindungen ergeben keine auf TeJ_2 stimmenden Analysenzahlen, wie es ebenso andererseits nicht möglich ist, durch Zugabe von viel mehr, als der berechneten Menge Jod zu charakterisierten, der Formel TeJ_2 entsprechenden Verbindungen zu gelangen.

Aus diesen Untersuchungen läfst sich wohl der nicht ganz unberechtigte Schlufs ziehen, dafs sich einerseits Tellur und Jod in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, dafs aber andererseits eine Verbindung TeJ_2 ebensowenig existiert, als eine analog konstituierte Verbindung von Schwefel oder Selen mit Jod.

Zur Darstellung des Tellurtetrajodids TeJ_4 kann man nach Berzelius auf zweierlei Art und Weise verfahren, indem man ent-

[1] Über dessen Darstellungsweise vgl. A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **31**, Heft 3.

weder fein zerriebene Mengen von Tellur und Jod längere Zeit unter wenig Wasser stehen läfst, von dem Rückstande abfiltriert und das klare, braune Filtrat langsam eindunstet, oder indem man Tellurdioxyd längere Zeit hindurch bei Luftabschlufs mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure digeriert.

Wir benützten zur Gewinnung völlig reinen Tellurtetrajodids die uns in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung stehende Tellursäure, welche wir uns nach dem STAUDENMAIER'schen Verfahren[1] bereitet hatten.

Wir fanden nämlich, dafs Jodwasserstoffsäure auf Tellursäure in zweierlei Weise einwirkt, je nachdem die Lösungen verdünnt oder konzentriert angewandt werden.

Vermischt man nämlich verdünnte Lösungen der Tellursäure mit Jodwasserstoff, so bleibt das Gemisch zuerst vollkommen farblos, aber schon nach kurzer Zeit zeigt die eintretende Färbung den Beginn der Reaktion an: Die Jodwasserstoffsäure reduziert die Tellursäure unter Jodausscheidung zu Tellurdioxyd, und die Flüssigkeit färbt sich je nach dem Verdünnungsgrade gelb bis tiefbraun.

Überläfst man eine solche Lösung, bei der jegliche Temperaturerhöhung möglichst vermieden werden mufs, nach dem Abgiefsen von dem eventuell ausgeschiedenen Jod der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich — aber meist erst nach Verlauf mehrerer Wochen — dunkele körnige Massen aus, die der Analyse nach der Formel TeJ_4 entsprechen. Auf diesem Wege konnte die jodärmere Verbindung TeJ_2 niemals erhalten werden, ebenso konnten keine Anhaltspunkte für die Bildung oder gar die Existenz des hypothetischen Hexajodids TeJ_6, welches je nach Ansicht einiger Forscher in der braunen Auflösung der Tellursäure in Jodwasserstoff enthalten sein soll,[2] gefunden werden.

Vermischt man dagegen eine sehr konzentrierte Lösung von Tellursäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 2.00, so fällt momentan das Tetrajodid in Gestalt eines eisengrauen, schweren Niederschlages, der schnell zu Boden sinkt, aus. Giefst man die tiefdunkelbraune Mutterlauge ab, so kann man aus ihr durch langsames Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur noch weitere Mengen des Jodids in Form von Krystallskeletten von glänzend silbergrauer Farbe erhalten. Bei der Betrachtung unter

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 189 ff.

[2] Vergl. LADENBURG, Handwörterbuch XI, S. 465.

dem Mikroskope erscheinen sie als stark metallglänzende kleine Krystalle, die sich zu vielen kleinen Rosetten vereinigt haben.

Über die Eigenschaften dieses reinen Tellurtetrajodids können wir folgendes mitteilen:

Das Produkt stellt — nach welcher Methode es auch immer sein mag — in reinem Zustande eine deutlich krystallinische, sehr spröde Masse dar, die keine abfärbenden Eigenschaften zeigte; in Gestalt feiner, schwarzer und abfärbender Körner, wie Berzelius das Produkt beschrieben hat, haben wir dasselbe nie isolieren können.

Wäscht man das Tellurtetrajodid mit eiskaltem Wasser, so erleidet es anscheinend keine augenfällige Zersetzung, denn es verändert weder seine Farbe, noch färbt es das Waschwasser. Dafs aber trotzdem Zersetzung stattfindet, konnten wir auf folgende, sehr einfache Weise nachweisen: Wir verdampften die Waschflüssigkeit auf dem Wasserbade bei niedrigerer Temperatur; so läfst sich in dem eingeengten Rückstande die Jodwasserstoffsäure durch stärkere Säuren leicht nachweisen. Aufserdem läfst sich diese Zersetzung auch unter dem Mikroskope feststellen, denn ein mit Wasser behandeltes Jodid läfst neben den glänzend metallischen Individuen des unzersetzten Produktes solche von mattgrauer oder weifslicher Farbe — die durch die Zersetzung des Tetrajodids zum Dioxyd entstehen — ganz deutlich neben einander erkennen. Auch färbt sich die Umgebung der mit Wasser benetzten und auf einem porösen Thonteller lagernden Krystalle bräunlich.

Versucht man, die Krystalle behufs Reinigung von der Mutterlauge mit absolutem Alkohol anstatt Wasser zu waschen, so findet man, dafs derselbe bis zum Zurückbleiben einer körnigen Masse von gelblichgrauer Farbe ständig Jod auflöst und dann erst farblos abläuft. Der so erhaltene Rückstand besteht ebenfalls aus Tellurdioxyd, das noch wechselnde Mengen von Jod eingeschlossen enthält, wie wir durch mehrere Analysen nachweisen konnten.

Die Angabe von Berzelius, dafs das Tetrajodid in Alkohol löslich sei, ist demnach auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen.

Der einzige Weg, das Tellurtetrajodid in einwandsfreiem, analysenreinem Zustande herzustellen, ist nach unseren vielfachen Versuchen folgender:

Man läfst die durch langsames Verdunsten der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Krystalle auf reinen, porösen

Thonplatten freiwillig trocknen, bis der anhaftende, überschüssige Jodwasserstoff vollkommen verdunstet ist. Die Krystalle können alsdann noch freies Jod enthalten, das leicht durch kurzes Waschen mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist vollkommen beständig und läſst sich, ohne seine Zusammensetzung zu verändern, an der Luft aufbewahren.

Durch heiſses Wasser ist das Produkt, wie alle übrigen Halogentellurverbindungen zersetzbar. Berzelius nahm hierbei eine gesetzmäſsige Zerlegung des Jodids unter Bildung eines gegen weitere Einwirkung des Wassers beständigen basischen Salzes an. Nach unseren Untersuchungen trifft dies aber nicht zu. Kocht man nämlich das Tetrajodid genügend lange Zeit mit Wasser, so erhält man in der alsdann farblosen Flüssigkeit als Rückstand eine völlig weiſse, unlösliche Masse, die, wie verschiedene Analysen ergaben, aus reinem Tellurdioxyd besteht, während andererseits die überstehende Flüssigkeit nur reine Jodwasserstoffsäure darstellt. Die Zerlegung erfolgt demnach nicht unter Bildung eines basischen Salzes, sondern glatt nach folgender Gleichung:

$$TeJ_4 + 2H_2O = TeO_2 + 4HJ.$$

Während Jodwasserstoffsäure das Produkt ziemlich leicht zu einer tiefrotbraunen Flüssigkeit löst, bewirken Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure unter Ausscheidung von freiem Jod weitgehende Zersetzung.

Beim vorsichtigen Erhitzen der trockenen Substanz in einem Probierrohre schmilzt sie zunächst unter Abgabe von violetten Joddämpfen, wie wir durch behutsames Auffangen der zuerst sublimierten kleinen Krystalle nachweisen konnten. Setzt man das Erhitzen vorsichtig fort, so sublimiert bald ein tellurhaltiges Jod nach, welches ebenfalls untersucht werden konnte. Zum Schlusse bleibt noch Tellur zurück, welches nachgewiesenermaſsen noch hartnäckig gröſsere Mengen von Jod zurückhält, ohne eine einheitliche Verbindung zwischen Tellur und Jod darzustellen.

Mit konzentrierter Cyankaliumlösung übergossen färbt sich das Produkt unter Jodentziehung rein weiſs; in konzentrierter Ammoniakflüssigkeit löst sich das Jodid leicht auf; indessen konnte hierbei eine Bildung von explosivem Jodstickstoff nicht festgestellt werden.

Genau, wie im Ammoniak, löst sich das Tetrajodid auch sehr

leicht in Alkalilaugen auf; verdünnt man diese klaren und farblosen Lösungen und versetzt man sie mit verdünnter Salzsäure im Überschusse, so wird unter Braunfärbung der Flüssigkeit sämtliches in dem gelösten Produkte enthaltenes Jod ausgeschieden.

Diese Eigenschaften benutzten wir zur Analyse der Verbindung selbst, wie auch zu der ihrer Zersetzungsprodukte; vermeidet man nämlich durch vorsichtigen Zusatz der Säure die sonst plötzlich bei der Neutralisation auftretende Erwärmung der Flüssigkeit und somit ein Entweichen des Jods, so läfst sich dieses in der salzsauren Flüssigkeit — vorausgesetzt, dafs kein zu grofser, bis zur Abscheidung von hellgrauen Zersetzungsprodukten führender Überschufs an Salzsäure in der Flüssigkeit enthalten ist — bequem und schnell mit Normalthiosulfatlösung titrieren, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

1. 0.02837 g Tellurtetrajodid verbrauchten 1.8 ccm *n*/10 Natriumthiosulfatlösung.
2. 0.08511 g „ „ 5.3 „ „ „
3. 0.03299 g „ „ 2.1 „ „ „
4. 0.09897 g „ „ 6.25 „ „ „

Hierbei entsprach 1 ccm der *n*/10 Natriumthiosulfatlösung 0.012685 g Jod, und wurde das Molekulargewicht des Tellurtetrajodids zu 634.4 angenommen.

Berechnet für TeJ_4:	Gefunden:			
79.92 %	1. 80.47	2. 78.98	3. 80.75	4. 80.11 % J.

Zur Kontrolle der mafsanalytisch erhaltenen Resultate arbeiteten wir noch die folgende Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung beider Bestandteile in einer Portion aus:

Die Substanz wird in verdünnter Natronlauge aufgelöst und vorsichtig durch langsames Zufliefsenlassen von verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei, wie bereits oben erwähnt wurde, jegliche Temperaturerhöhung unbedingt vermieden werden mufs; es entsteht hierbei eine Ausscheidung von Jod, die sich wieder auflöst, solange die Flüssigkeit nicht stark sauer ist. Zu der klaren Flüssigkeit, welche meistens bräunlich gefärbt ist, setzt man Silbernitratlösung im Überschusse zu, worauf sofort ein käsiger, gelbgefärbter Niederschlag ausfällt, der, wie uns Analysen zeigten, ein Gemenge von Jodsilber und Silbertellurit darstellt. Die Trennung dieses Gemisches beruht auf der bekannten Unlöslichkeit des Jodsilbers in wässerigem Ammoniak, von welchem Silbertellurit leicht und voll-

ständig aufgenommen wird. Das Silber und Tellur enthaltende Filtrat wird mitsamt den ammoniakalischen Waschflüssigkeiten vereinigt, etwas eingeengt und durch Zugabe von Salzsäure von dem Silber befreit, worauf das Tellur aus der salzsauren Flüssigkeit nach einer der üblichen Methoden abgeschieden wird.

Auf diese Weise erhielten wir folgende Analysenresultate:

1. 0.2048 g Tellurtetrajodid ergaben 0.0410 g Tellur.
2. 0.2048 g „ „ 0.3030 g Jodsilber.

Berechnet für TeJ_4:	Gefunden:
1. 20.02 % Te	20.09 % Te.
2. 79.98 % J	79.92 % J.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Jod und Tellur lassen sich in allen möglichen Verhältnissen zusammenschmelzen.

2. Eine wohlcharakterisierte Verbindung TeJ_2 konnte nicht erhalten werden.

3. Durch Reduktion der Tellursäure mit Jodwasserstoffsäure entsteht Tellurtetrajodid TeJ_4 in reinem Zustande.

4. Das Tellurtetrajodid wird durch Wasser glatt nach der Gleichung: $TeJ_4 + 2H_2O = TeO_2 + 4JH$ zersetzt, ebenso wirkt Alkohol zersetzend auf das Produkt ein; durch Erhitzen wird das Jod ausgetrieben.

5. Durch Auflösen des Tetrajodids in verdünnten Alkalien und Zugabe von Säuren wird sämtliches in der Verbindung enthaltenes Jod ausgeschieden, welches so mit Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert werden kann.

6. Auf gleiche Weise kann eine gewichtsanalytische Bestimmung beider Komponenten in einer Portion ausgeführt werden.

Erlangen, Chem. Labor. der kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1902.

Die Hydrate der Überchlorsäure.

Von

H. J. van Wyk, chem. cand.

Mit 1 Figur im Text.

Bei einer präparativen Arbeit bereitete ich eine ziemlich grofse Menge wasserfreier Überchlorsäure ($HClO_4$) nach der Methode von Vorländer und von Schilling.[1] Prof. Bakhuis Roozeboom veranlafste mich, damit etwas genauer die Reihe der Erstarrungspunkte der Mischungen mit verschiedenem Wassergehalt nachzuspüren.

Bis jetzt war nur das Monohydrat bekannt — Schmelzpunkt 80°. Weiter hat bekanntlich Roscoe[2] eine konstant destillierende Säure gefunden, die nahezu der Formel des zweiten Hydrats entspricht. Die grofse Wärmeentwickelung bei der Vermischung des Monohydrats mit Wasser machte es wahrscheinlich, dafs auch das zweite und vielleicht noch andere Hydrate durch Abkühlung im festen Zustande zu isolieren wären, ebenso wie bei der Schwefelsäure, mit welcher die Überchlorsäure so grofse Ähnlichkeit zeigt.

Die Darstellung der Säure $HClO_4$ geschah durch Destillation des Gemisches $KClO_4 + H_2SO_4$ aus einem Destillierkolben. Am Kühler war ein Claisen'scher Kolben mit zwei Hälsen angeschmolzen, woraus die Überchlorsäure im Wasserbade zum zweiten Male im Vakuum destilliert wurde und also von einer kleinen mit übergegangenen Menge ersten Hydrats getrennt wurde.

Auf diese Weise wurde eine vollkommen farblose Säure bekommen, die nicht den mindesten Geruch nach Chlorsauerstoffverbindungen zeigte.

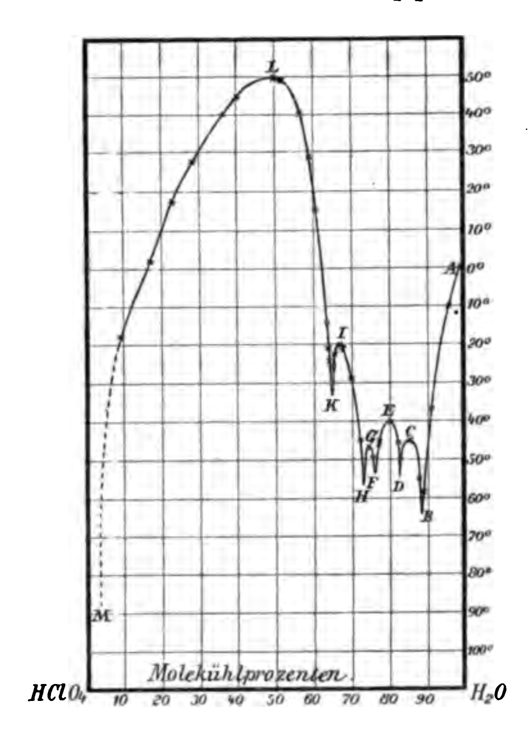
Nichtsdestoweniger beobachtete ich wie alle früheren Arbeiter, dafs die Säure im Verlauf einiger Tage sich gelb färbte und zuletzt

[1] *Lieb. Ann.* 310, 369.

[2] *Lieb. Ann.* 121, 346 (ebenso Kreider, *Z. anorg. Chem.* 13, 161).

ziemlich dunkel rotbraun wurde durch die Bildung niedriger Chlorsauerstoffverbindungen. Das Monohydrat und die weiteren Verdünnungen blieben aber unbedingt farblos.

Zur Bestimmung der Erstarrungspunkte wurde in einem Glasrohr etwa 10 ccm Säure abgewogen und daran unter Abkühlung successiv Wasser aus einer Kubikmillimeterpipette hinzugefügt, wo-



durch das Mischungsverhältnis genau bekannt war. Wegen der grofsen Begierde, womit die Säure und das Monohydrat Wasser aus der Luft anziehen, wurde nach mehreren Versuchen stets eine neue Menge Säure abgewogen, womit die Reihe der Verdünnungen fortgesetzt wurde.

Das Rohr wurde mit einem zweiten, etwas weiteren umgeben und das Doppelrohr ins Bad gestellt, das die geeignete Temperatur hervorbringen sollte. Im inneren Rohr steckte für die positiven Temperaturen ein Thermometer nach Anschütz, für die negativen bis -40^{0} ein Quecksilberthermometer in 0.1^{0}; unterhalb -40^{0} ein Alkoholthermometer in 0.5^{0}. Wegen der vielfach auftretenden Überschmelzung wurde stets die Mischung zuerst abgekühlt bis zu teil-

weiser Erstarrung und dann durch langsame Temperaturerhöhung die Temperatur bestimmt, wobei unter stetigem Rühren mit dem Thermometer die letzten Krystalle verschwinden. Dieser Punkt ist der Anfangserstarrungspunkt des betreffenden Hydrats in der benutzten flüssigen Mischung.

Für Bäder unterhalb 0° wurde immer Alkohol mit Zusätze fester Kohlensäure benutzt.

Schmelzpunkte der Mischungen von $HClO_4$ und H_2O.

Molekülprozente		Anfangstemperatur der Krystallisation in °	Ausgeschiedene Krystalle
$HClO_4$	H_2O		
90.9	9.1	−18	$HClO_4.H_2O$
83.3	16.7	+2.2	„
77.7	22.3	17	„
71.5	28.5	27.5	„
59.9	40.1	45	„
50.0	50.0	50	„
47.9	52.1	49.6	„
43.7	56.3	40	„
40.8	59.2	28.6	„
40.1	59.9	+16.0	„
37.2	62.8	−14	„
37.0	63.0	−21	„
36.5	63.5	−24	„
±36	±64	−32	$HClO_4.H_2O + HClO_4.2H_2O$
35.0	65.0	−26	$HClO_4.2H_2O$
34.5	65.5	−22	„
33.33	66.66	−20.6	„
32.5	67.5	−20.8	„
30.0	70.0	−28.8	„
27.5	72.5	−45.5	„
25.0	75.0	−47.0	$HClO_4.3H_2O$
23.7	76.3	−49	„
22.3	77.7	−47	$HClO_4.4H_2O$
22.0	78.0	−45	„
19.8	80.2	−40	„
17.4	82.6	−46	„
14.9	85.1	−45	$HClO_4.6H_2O$
12.5	87.5	−55	„
±11.5	±88.5	±−64	$HClO_4.6H_2O$ + Eis
11.0	89.0	−58.5	Eis
8.7	91.3	−36	„
4.1	95.9	−10	„
0	100	0	„

Die Reihe der beobachteten Schmelzpunkte enthält vorstehende Tabelle und wird in der Figur graphisch dargestellt als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Mischung in Molekülprozenten.

Ebensowenig wie VORLÄNDER und von SCHILLING habe ich die Säure $HClO_4$ bei -83^0 zur Krystallisation bringen können. Bei Hinzufügung von nicht mehr als 9 Mol.-Proz. H_2O fängt die Mischung bereits bei -18^0 zu erstarren an. Die Lage dieses Punktes auf der Kurve *MLK*, die ihren Gipfel hat bei der Zusammensetzung $HClO_4.H_2O$, ist ein Beweis, dafs sich aus dieser Mischung bereits das erste Hydrat bildet.

Bei Abkühlung bis -83^0 war keine neue Krystallisation zu beobachten und war die Mischung noch teilweise flüssig. Die Schmelzkurve des Monohydrats scheint sich deshalb bis zu so niedrigen Temperaturen auszudehnen, und wird hier bereits sehr nahe an der $HClO_4$-Axe angekommen sein. Als Endpunkt ist also ein eutektischer Punkt sehr wenig unterhalb des Schmelzpunktes der Überchlorsäure zu erwarten, der jedoch nicht realisiert wurde.

Bei weiterer Hinzufügung von Wasser steigt der Anfangspunkt der Krystallisation sehr rasch und erreicht bei 50^0 ein Maximum *L*, wenn die Mischung die Zusammensetzung $HClO_4.H_2O$ hat. Das durch Centrifugieren von Mutterlauge befreite Hydrat schmolz im ganzen zwischen 49.9^0 und 50.1^0.

Relativ kleine Quantitäten Wasser erniedrigen diesen Punkt sehr schnell, wie durch den Kurventeil *LK* angegeben wird. Alle diese Mischungen haben als Enderstarrungspunkt die Temperatur von -32^0. Da derselbe Endpunkt auch mit den Mischungen, die bis zu $2H_2O$ enthalten, erreicht wird, ist er ein eutektischer Punkt, wo die Erstarrung zu einem Konglomerat des ersten und des zweiten Hydrats stattfindet. Aus den Kurven *LK* und *IK* leitet sich für den Gehalt der Mischung in diesem Punkt *K* ungefähr 64 Mol.-Proz. H_2O ab.

Oberhalb dieses Gehaltes besteht die anfängliche Krystallisation aus $HClO_4.2H_2O$, dessen Schmelzpunkt in reinem Zustande bei -20.6^0 liegt (Punkt *I*). Auch dieser wird durch weiteren Wasserzusatz wieder erniedrigt, wodurch der Kurvenzweig *IH* entsteht, der in einen bei etwa -55^0 gelegenen eutektischen Punkt *H* endet, welcher etwa der Konzentration 73 Mol.-Proz. H_2O entspricht.

Von hier bis zu 89 Mol.-Proz. H_2O existieren nun noch mehrere Hydrate, deren Schmelzkurven daher nur geringe Ausdehnung erlangen. Da sie überdies äufserlich nicht alle scharf von einander

zu unterscheiden sind, und bisweilen auch ein metastabiles Hydrat in dieser Gegend auftritt, besteht einige Unsicherheit, ob die drei Kurven *HGF*, *FED*, *DCB* die Schmelzkurven der am meisten stabilen Hydrate darstellen. Die Bestimmung einer noch gröſseren Reihe Schmelzpunkte wäre nötig, um diesen Punkt festzustellen.

Jedenfalls existiert ein Hydrat $HClO_4.3H_2O$, mit einem scharfen Schmelzpunkt bei -47^0 (*G*), dem ich die weiteren Punkte der Kurve *HGF* zuschreibe.

Darauf folgt ein Hydrat $HClO_4.4H_2O$ mit einem Schmelzpunkt -40^0 (*E*), dem ich die weiteren Punkte der Kurve *FED* zuschreibe.

Aus einer Flüssigkeit der Zusammensetzung des vierten Hydrats krystallisiert aber sehr oft ein Hydrat von ganz anderem Aussehen, das bei etwa -64^0 schmilzt. Bei weiterer Abkühlung bis -70^0 und niedriger wird er aber stets in das bei -40^0 schmelzende Hydrat umgewandelt.

Alle Mischungen zwischen $2H_2O$ und $4H_2O$ erstarren total zwischen -51^0 und -55^0, was mit der Lage der eutektischen Punkte *H* und *F* übereinstimmt. Genaue Angaben in dieser Gegend sind aber sehr schwierig, weil die flüssigen Mischungen bei niedrigen Temperaturen dieselbe ölige Beschaffenheit haben wie die konzentrierte Schwefelsäure. Erst oberhalb $6H_2O$ werden sie wieder dünnflüssiger.

Ein drittes Maximum, wobei die ganze Masse nahezu erstarrte, wurde bei der Mischung mit 85.1 $^0/_0$ H_2O gefunden. Da nun $HClO_4.6H_2O$ 85.7 $^0/_0$ entspricht, ist dieses wahrscheinlich die Zusammensetzung dieses letzten Hydrats, dem die Kurve *DCB* gehört. Punkt *D* liegt in der Nähe von -55^0.

Der andere Endpunkt *B* ist ganz sichergestellt bei -64^0 und wurde ebenso beobachtet, wenn man von verdünnteren Lösungen ausging, die zuerst Eis ausschieden. Da der letzte Punkt dieser Kurve bei -58.5^0 und 89 Mol.-Proz. H_2O bestimmt wurde und der letzte Punkt der Kurve des sechsten Hydrats bei -55^0 und 87.5 $^0/_0$ H_2O ist der eutektische Punkt *B* graphisch auf 88.5 Mol.-Proz. H_2O festzulegen. In diesem niedrigsten eutektischen Punkte erstarrt also die Flüssigkeit zu einem Konglomerat von Eis und sechstem Hydrat.

Resultate.

Es wurde die Schmelzkurve aller Mischungen aus $HClO_4$ und H_2O bestimmt.

Es zeigte sich, dafs diese sich aus den Schmelzkurven von fünf Hydraten nebst der Eiskurve und der Kurve für festes $HClO_4$ zusammensetzt. Letztere allein konnte nicht bestimmt werden.

Die Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4.H_2O$, welches bei 50° schmilzt, hat die gröfste Ausdehnung.

Neu entdeckt wurden die Hydrate mit 2, 3, 4 und $6H_2O$, bezw. mit den Schmelzpunkten —20.6°, —47°, —40°, —45°. Aufserdem besteht ein metastabiles Hydrat, Schmelzpunkt —64°.

Amsterdam, im Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1902.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Bestimmung des Molekulargewichtes nach der ebullioskopischen Methode in flüchtigen Substanzen. Verhalten des Jods, IV, von G. Oddo. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, I, 12—20; 130—137. 1902.)

Bestimmung des Molekulargewichtes nach der ebullioskopischen Methode in flüchtigen Substanzen. Verhalten von Jod und von einigen anorganischen Chloranhydriden, IV, von G. Oddo. (*Gazz. chim.* **31**, (II), 222—243. 1901.)

Über einige neue Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes der in verdünnten Lösungen enthaltenen Körper, von G. Guglielmo. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, II, 232—239. 1901.)

Verfasser beschreibt psychrometrische, hygrometrische und ähnliche Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung. *Schaum.*

Über die Existenz von racemischen Körpern in Lösung, von G. Bruni und M. Padoa. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, I, 212—217. 1902.)

Über die Eigenschaften von Stickstoffoxyd als Lösungsmittel, von G. Bruni. (*Gazz. chim.* **32**, I, 187—188. 1902.)

Über einige Unsicherheiten bei der Anwendung des periodischen Gesetzes von Mendelejeff, von N. Tarugi und Q. Checchi. (*Gazz. chim.* **31**, II, 417—445. 1901.)

Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln. Zersetzung von Chlor- und Bromessigsäure durch verschiedene Basen in verschiedenen alkoholischen Lösungen, von A. Schweinberger. (*Gazz. chim.* **31**, II, 321—333. 1901.)

Absorption von Gasen in organischen Lösungsmitteln und in Lösungen von organischen Lösungsmitteln, von G. Levi. (*Gazz. chim.* **31**, II, 513—541. 1902.)

Gesättigte Lösungen von Salzen analoger Reihen, von C. Rossi. (*Gazz. chim.* **31**, II, 502—510. 1901.)

Die gesättigten Lösungen von Salzen einer analogen Reihe sind bei einer bestimmten Temperatur entweder äquimolekulare Lösungen, oder es besteht ein einfaches Verhältnis zwischen der Zahl der Molekeln der verschiedenen Salze, welche sich in der gleichen Zahl von Wassermolekeln lösen. *Schaum.*

Über einige chemische Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und wenig löslichen Salzen, von G. Magnanini. (*Gazz. chim.* **31**, II, 542—549. 1902.)

Eine eigenartige Kette mit Chromchlorid (Über das elektrochemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen), von A. Mazzucchelli. (*Gazz. chim.* **31**, II, 371—395. 1901.)

Chemische Lichtwirkungen I, von G. Ciamician und P. Silber. (*Gazz. chim.* **32**, I, 218—245. 1902.)

Chemische Wirkungen des Lichtes III, von G. Ciamician und P. Silber. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, I, 277—284. 1902.)

Anorganische Chemie.

Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo, von G. Ciamician. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, II, 221—226. 1901. *Gazz. chim.* **32**, I, 254—260. 1902.)

Über den Einfluſs von niederen Temperaturen auf die Veränderung des Widerstandes von Selen durch Lichtwirkung, von A. Pochettino. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, I, 286—289. 1902.)

Der photoelektrische Effekt beim Selen ist bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft noch sehr erheblich. *Schaum.*

Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs, von G. Pellini. (*Gazz. chim.* **32**, I, 131—164. 1902.)

Untersuchungen über einige Stickstoffverbindungen, von A. Angeli und Fr. Angelico. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, II, 303—307. 1901.)

Über einige Säuren des Stickstoffs, von A. Angeli. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, II, 158—161. 1901.)

Über ein Phänomen, welches man bei der Umkehrung der Flamme beobachtet, von E. Mameli und M. Comella. (*Gazz. chim.* **31**, (II), 255. 1901.)

Wirkung des Wassers auf natürliche Metasilikate, von F. Lestini. (*Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa.* 1900.)

Leichte Vorlesungsexperimente zur Demonstration der Dissoziation des Salmiaks und anderer Ammoniumsalze durch Wärme, von D. Vitali. (*Boll. Chim. Farm.* **40,** 721—723. 1901.)

Über die Quecksilberoxychloride, von N. Tarugi. (*Gazz. chim.* **31,** (II), 313—320. 1901.)

Über das Platintetrajodid, von J. Bellucci. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11,** I, 8—12. 1902.)

Einwirkung von Aluminium auf Salzlösungen und auf einige geschmolzene Salze, von C. Formenti und M. Levi. (*Boll. Chim. Farm.* **40,** 689—696. 1901. *Gazz. chim.* **32,** I, 34—45. 1902.)

Zur Unterscheidung von Eisencitrat und Eisenkaliumtartrat, von P. Fiora. (*Boll. Chim. Farm.* **40,** 696. 1901.)

Krystallographische Untersuchung der von Dr. U. Alvisi hergestellten Perchlorate des Luteokobaltiamins, von F. Millosevich. (*Gazz. chim.* **31,** (II), 285. 1901.)

Untersuchungen über die Perchlorate. Die Perchlorate des Luteokobaltiamins und Beobachtungen über die Metallammoniumverbindungen, von U. Alvisi. (*Gazz. chim.* **31,** (II), 289—301. 1901.)

Über die Ursachen, welche die Braunfärbung des Schwefelammoniums bei Gegenwart eines Nickelsalzes hervorrufen, von U. Antony und G. Magri. (*Gazz. chim.* **31,** (II), 265—274. 1901.)

Es werden Bildung und Eigenschaften eines Sulfids NiS_4 besprochen.

Schaum.

Analytische Daten über einige Vorkommen von Mangan in Sardinien, von C. Rimatori. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10,** II, 226—232. 1901.)

Analytische Chemie.

Bestimmung des Schwefels und des Phosphors in Eisenhüttenprodukten, von U. Antony. (*Gazz. chim.* 31, (II), 274—277. 1902.)

Über die Reaktion des Sulfophenolreagenzes bei der Bestimmung der Nitrate nach der kolorimetrischen Methode von Grandval und Lajoux, von C. Montanari. (*Gazz. chim.* **32,** I, 87—96. 1902.)

Nachweis von Phosphor in Vergiftungsfällen, von P. E. Alessandri. (*L'Orosi* **24,** 397—407. 1901.)

Über das Verfahren von Selmi zum toxikologischen Nachweis von Arsen, von G. Giudice. (*Gazz. chim.* **32,** I, 164—172.)

Apparat zur Analyse von Calciumcarbid, von C. Formenti. (*Boll. Chim. Farm.* **41,** 299—302. 1902.)

Über die Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen, von U. Antony und E. Di Nola. (*Gazz. chim.* **31,** (I), 277—284. 1901.)

Einige Bemerkungen über den Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen, von D. VITALI. (*Boll. Chim. Farm.* **41,** 257—259. 1902.)

Bemerkungen über den chemisch-toxikologischen Nachweis von Quecksilber, von D. VITALI. (*Boll. Chim. Farm.* **41,** 149—153. 1902.)

Über die Ermittelung von Kupfer in den wieder grün gemachten Hülsenfrüchten. von C. FORMENTI. (*Boll. Chim. Farm.* **41,** 154—156. 1902.)

Versuch zur quantitativen Bestimmung der Borsäure auf spektroskopischem Wege unter besonderer Berücksichtigung ihrer Gegenwart in den Mineralwässern, von F. MURARO. (*Gazz. chim.* **32,** I, 173—178. 1902.)

Einflufs der Schwefelabscheidung auf die Fällung von Eisensalzen, von A. COPPADORO. (*Gazz. chim.* **31,** (II), 217—221. 1901.)

Über die Ausscheidung von Kakodylsäure und über ihren Nachweis in Vergiftungsfällen, von D. VITALI. (*Boll. Chim. Farm.* **40,** 657 bis 665. 1901.)

Über ein neues Azotometer, welches mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden werden kann, von G. ODDO. (*Gazz. chim.* **31,** (II), 215 bis 217. 1901.)

Bücherschau.

Die Entwickelungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe, von Prof. Dr. R. Nietzki, Basel. 30 Seiten. Preis 1.20 Mk., im Abonnement 1 Mk. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1902.)

Vorliegende Druckschrift ist als 6. Heft des 7. Bandes der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“ herausgegeben. Wenn auch die in ihr behandelten Stoffe dem besonderen Gebiete unserer Zeitschrift fern stehen, so werden doch auch wir Anorganiker gern eine Gelegenheit ergreifen, uns das Wichtigste und Wissenswerteste über diese wissenschaftlich eben so interessanten wie technisch wichtigen Kohlenstoffverbindungen vorführen zu lassen, zumal wenn es in so fesselnder Form und von einer solchen Autorität geschieht, wie es hier der Fall ist.

F. W. K.

Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von Dr. O. Dammer. IV. Band. Die Fortschritte der anorganischen Chemie in den Jahren 1892—1902. Bearbeitet von Privatdozent Dr. Bauer, Privatdozent Dr. Richard Meyer, Prof. Dr. Muthmann, Privatdozent Dr. Nass, Prof. Dr. Nernst, Privatdozent Dr. Rothmund, Privatdozent Dr. Stritar, Prof. Dr. Zeisel. Lieferung 1, Bogen 1—10. 160 Seiten. Preis 4 Mk. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1902.)

Die vor etwa zehn Jahren ausgegebenen ersten drei Bände des „Handbuchs der anorganischen Chemie“ von Dammer liefsen zwar sowohl hinsichtlich der Vollständigkeit als auch besonders hinsichtlich der kritischen Verarbeitung des Gebotenen in vielen Kapiteln aufserordentlich vieles zu wünschen übrig, aber dennoch nimmt das Buch auch jetzt noch eine hervorragende Stelle in der Handbibliothek jedes Anorganikers ein. Es ist deshalb mit Freuden zu begrüfsen, dafs wenigstens ein Nachtrag über die Fortschritte der letzten zehn Jahre zu erscheinen begonnen hat, obwohl eine kritische Neubearbeitung noch wertvoller gewesen wäre. Der vorliegenden ersten Lieferung sollen noch etwa vier weitere folgen, deren Manuskripte bereits abgeschlossen vorliegen. Den gröfsten Teil der ersten Lieferung nehmen die von V. Rothmund bearbeiteten Nachträge zur physikalischen und theoretischen Chemie ein. Die Darstellung ist, was im Hinblick auf den Zweck derselben besonders wertvoll ist, durchaus gemeinverständlich und angenehm zu lesen, trotz der Kürze scheint alles

Wichtigere genügend berücksichtigt zu sein, das Ganze ist eine würdige Ergänzung der ersten NERNST'schen Bearbeitung. — Auf die weiteren Lieferungen des Werkes wird nach ihrem Erscheinen näher eingegangen werden. *F. W. K.*

Das photographische Objektiv. Eine gemeinverständliche Darstellung von HUGO SCHEFFLER, Gymnasialoberlehrer an der Hohenzollernschule in Schöneberg-Berlin. 88 Seiten mit 35 Figuren im Text. Preis 2.40 Mk. Heft 41 der „Encyklopädie der Photographie". (Halle a. S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Das moderne photographische Objektiv ist ein Kunstwerk, dessen Konstruktion auf eindringlichste, streng wissenschaftliche Forschung gegründet ist. Nach Hunderttausenden zählen die Photographen von Fach und die Amateure, die sich täglich dieser Kunstwerke bedienen, aber doch nur verschwindend klein ist die Zahl derer, die die Wirkungsweise dieser Linsenkombinationen auch wirklich gründlich verstehen. Und doch ist ein tieferes Verständnis hier unerläfslich, wenn man in der Lage sein will, aus der Zahl der vielen in den Handel gebrachten Kombinationen diejenigen herauszuwählen, welche den gestellten Anforderungen am vollkommensten genügt. Für solche Photographen also, welche sich in dieser Richtung ein selbständiges Urteil bilden wollen, hat der Autor das vorliegende Büchlein geschrieben, in dem sehr gerechtfertigterweise alle mathematischen Entwickelungen so weit als irgend möglich vermieden sind, um das Buch auch für den gebildeten Laien, der sein bifschen Schulmathematik doch gröfstenteils wieder vergessen hat, zugänglich zu machen. Der Autor hat seine Aufgabe mit grofsem Fleifs und Geschick vorgetragen. Nichtsdestoweniger ist anzunehmen, dafs trotz derartiger Anleitungen die Zahl der Photographierenden, welche sich bis zu der Befähigung, ein photographisches Objektiv aus der Erkenntnis seiner Konstruktion richtig zu beurteilen, hindurch arbeiten, eine verschwindende bleiben wird. Man wird sich hierin, wie in so vielem anderen, auf den Konstrukteur und Spezialisten verlassen müssen, auch hier ist diese Art der Arbeitsteilung unvermeidlich und unerläfslich. *F. W. K.*

Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, von Dr. LÜPPO-CRAMER. 112 Seiten. Preis 4 Mk. Heft 40 der „Encyklopädie der Photographie". (Halle a. S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Der Titel vorliegenden Werkchens ist insofern etwas irreführend, als man annehmen könnte, es handele sich um eine allgemeine Darstellung der wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie. Dem ist aber nicht so, vielmehr behandelt der Autor in erster Linie nur eigene Arbeiten, die er in den Jahren 1900—1902 publiziert hat. Bei der zusammenfassenden Überarbeitung ist vieles gekürzt und vor allem auch vieles dem Fortgange der Wissenschaft entsprechend modifiziert worden.

Wenn die Behandlung des Gegenstandes so auch keine erschöpfende ist — es fehlen sehr wichtige Publikationen anderer Autoren — so wird sie doch befruchtend auf das in freudiger Entwickelung begriffene Gebiet wirken. Vielleicht entschliefst sich der Verfasser bei einer eventuell notwendig werdenden Neuauflage die Umgrenzung seiner Arbeit wesentlich zu erweitern. *F. W. K.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundrifs der Mineralogie. Von Prof. Dr. J. Lorscheid. 15. Auflage von Dr. F. Lehmann, Oberlehrer am Realgymnasium zu Siegen in Westf. 344 Seiten mit 221 Figuren im Text und einer Spektraltafel. Preis 3.60 Mk., geb. 4.10 Mk. (Freiburg i. Br., Herder'sche Verlagsbuchhandlung, 1902.)

Die Zahl der elementaren Lehrbücher der anorganischen Chemie, welche für den Schulunterricht geschrieben sind, ist eine sehr grofse, sehr klein aber ist die Zahl derer unter ihnen, die wissenschaftlich auch nur einigermafsen auf der Höhe der Zeit stehen und zudem noch pädagogisch brauchbar sind. Die Verfasser dieser Bücher sind fast ausnahmslos Schullehrer. Dafs die wissenschaftliche Durchbildung des künftigen Lehrers in der Chemie auf der Universität im allgemeinen keine sehr gründliche ist, liegt an den ganzen Unterrichtsverhältnissen. Der Schulamtskandidat hört die hauptsächlich von Medizinern besuchte Vorlesung des Ordinarius, der in zwei Semestern die ganze Chemie durchhetzen mufs, und er arbeitet qualitative und ein wenig quantitative Analyse im Laboratorium. Die Zersplitterung auf viele Examenfächer verhindert meistens, in Spezialvorlesungen — falls solche überhaupt an der fraglichen Universität gehalten werden — das Allgemein-Wissenschaftliche der Chemie zu hören. Ist das Examen glücklich bestanden — nach allgemeiner Chemie wird man darin ja kaum einmal gefragt — so kommt der Schulunterricht mit seiner täglichen Last und Hitze, zur Fortbildung in der Chemie in allgemeiner Richtung fehlt dann Zeit und Anregung, zumal zu letzterer schon auf der Universität nicht der Grund gelegt wurde. Diese Sachlage — die vielleicht und hoffentlich durch die neuen Prüfungsbestimmungen für das Oberlehrerexamen etwas gebessert werden wird — tritt nun immer wieder nur zu deutlich in die Erscheinung, wenn infolge des regelmäfsigen Konsums der eingeführten Schulbücher die „neuen“ Auflagen letzterer erscheinen. Die Autoren suchen ihre Bücher dadurch auf der Höhe der Zeit zu halten, dafs sie „die neuesten Errungenschaften der Wissenschaft berücksichtigen“, indem sie Krypton, Xenon, Neon und ähnliche für den ersten Chemieunterricht höchst gleichgültige Dinge gewissenhaft und ausführlich buchen — aber der Geist des Buches — die ganze Behandlungsweise des Stoffes bleibt 30 Jahre lang pietätvoll unberührt. Die alt hergebrachte, rein beschreibende, das Gedächtnis belastende Behandlungsweise läfst die moderne, wesentlich durch Ostwald begründete,

gleichmäfsig den Verstand und das chemische Denkvermögen schulende Behandlungsweise nicht aufkommen.

So giebt denn auch leider das vorliegende Buch Anlafs zu vielerlei Bedenken. Ganz abgesehen von dem überkonservativen Geiste des Ganzen ist manches didaktisch bedenklich, vieles direkt falsch, was eigentlich nicht vorkommen sollte. Der gröfste Teil der Einleitung wäre zweckmäfsig aus der Einleitung zu streichen und an geeigneter Stelle in den Text einzuarbeiten. Man soll nicht einleitend die Jungens mit Begriffen (Atom, Molekel, Atomgewicht u. s. w.) quälen, wo Zweckmäfsigkeit und Nutzen dieser Begriffe noch nicht zu Tage tritt. Erst wo das Bedürfnis nach diesen Vorstellungsmitteln auftritt, sollen sie eingeführt werden. Es ist ungerechtfertigt, den Wasserstoff als Normalelement zu bezeichnen und zuerst abzuhandeln, zumal er erst mit Hilfe noch nicht zu verstehender Reaktionen gewonnen werden mufs. Das natürliche Bezugselement ist der Sauerstoff, den uns die Natur fertig bietet, dessen Reaktionen uns geläufig sind, da wir sie von Kind auf vor Augen haben. Wenn man Lehrbücher der Chemie schreiben will, sollte man wissen, dafs die LOTHAR MEYER-SEUBERT'sche Atomgewichtstabelle längst durch die Arbeit von Jahrzehnten überholt ist, zumal wenn man schon darauf aufmerksam gemacht wurde.[1] Auch ist es nicht nur zwecklos, sondern direkt falsch, die Molekeln der Metalle (mit wenig Ausnahmen) zweiatomig zu schreiben. Die Angabe über den Ionisationsgrad des Wassers (S. 290) ist immer noch falsch, ebenso die Gegenüberstellung von Kontaktwirkung und Katalyse.

Der Verfasser wird zweifelsohne in wenig Jahren vor die Aufgabe gestellt sein, die 16. Auflage des Lorscheid zu bearbeiten. Der Referent möchte ihm im Interesse der Behandlung unserer Wissenschaft auf den Schulen recht sehr ans Herz legen, vor der Inangriffnahme dieser Arbeit in Erwägung zu ziehen, ob er die Ausbildung seiner Schüler nicht besser fördert, wenn er die Chemie in ähnlicher Weise behandelt, wie es OSTWALD in den „Grundlinien der anorganischen Chemie" oder seine Kollegen vom Dorotheenstädtischen Realgymnasium in Berlin, die Oberlehrer BÖTTGER und LÜPKE in ihren diesbezüglichen Lehrbüchern gethan haben. Namentlich letzterer, ein ausgezeichneter Lehrer von seltenem Unterrichtstalent, dessen Unterricht der Referent als Primaner selbst genossen hat, hat sich ein grofses Verdienst durch Erbringung des Nachweises erworben, dafs die „moderne" Behandlungsweise der Chemie mit Vorteil selbst schon in der Schule angewandt werden kann, während sie nach anderer Ansicht noch für die ersten Semester des Universitätsunterrichtes zu schwierig sein soll. Für die Zuhörer ist sie es sicher nicht! *F. W. K.*

[1] *Z. anorg. Chem.* 24, 317.

Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums.

Von

ASTRID CLEVE.

I. Einleitung. Historisches.

Im Jahre 1843 entdeckte MOSANDER eine neue seltene Erde, die rosa gefärbte Terbinerde (Erbinerde von BERLIN und nachfolgenden Forschern), welche später von BAHR und BUNSEN, sowie von HÖGLUND näher untersucht wurde.

Fünfunddreifsig Jahre später gelang es indessen MARIGNAC[1] zu zeigen, dafs die Erbinerde nicht einheitlich war, sondern sich durch partielle Zersetzung des geschmolzenen Nitrats in zwei Komponenten spalten liefs, nämlich eine rosa gefärbte Erde, für welche die alte Bezeichnung beibehalten wurde, und eine farblose Erde, welche den Namen Ytterbin erhielt.

Wegen Mangels an Material konnte MARIGNAC die Untersuchung der neu entdeckten farblosen Erde nicht fortsetzen, aber die Beobachtung wurde unmittelbar weiter verfolgt, indem L. F. NILSON[2] schon im folgenden Jahre (1879) imstande war, einen Bericht über seine Versuche, Ytterbin zu isolieren, abzugeben. Der genannte Verfasser erhielt schliefslich eine in Lösung von allen Absorptionsbändern völlig freie Erde, dessen Atomgewicht bei 132 ($R^{II}O$, d. h. bei 174 nach Umrechnung auf die Formel des Sesquioxyds) konstant blieb und somit ein wenig höher lag als die von MARIGNAC gefundene Zahl 130.8 (bezw. 172.2).

Bei derselben Untersuchung wurde NILSON zur Entdeckung des Scandiums geführt. Nach anhaltendem Fraktionieren erwies sich nämlich das Atomgewicht eines Teiles des Materiales beträchtlich

---

[1] Arch. des sciences phys. et nat., 18. Nov. 1878.

[2] Öfv. K. Vet.-Ak. Förh. Stockholm 1879, Nr. 3.

herabgedrückt. Alle derartige Fraktionen wurden herausgenommen und vereinigt. Eine weitere Bearbeitung zeigte, dafs sie ihr niedriges Atomgewicht der Beimischung eines neuen Stoffes, des Scandiums, verdankten.

Im folgenden Jahre veröffentlichte NILSON weiteres über das Ytterbium.[1] Es war ihm alsdann gelungen, seinen Vorrat der seltenen Erde auf 20 g heraufzubringen. Nach sorgfältiger Reinigung und Trennung des Scandiums wurde das Atomgewicht zu 173.01 (O = 16) festgestellt. Diese Zahl wurde nicht durch weiteres Fraktionieren geändert. Dafs NILSON früher eine etwas höhere Zahl, 174, erhalten hatte, ist auf kleine, von den Arbeitsgefäfsen herstammende Beimischungen von Platin zurückzuführen.

Aufser dem Oxyd wurden das Hydrat, das Nitrat, das Sulfat, das saure Selenit und das Oxalat von NILSON dargestellt, die drei letzteren aufserdem analysiert. Fügen wir hinzu, dafs THALÉN kurze Zeit danach das Funkenspektrum des Ytterbiums beschrieb, so ist damit etwa auch der jetzige Stand unserer Kenntnis des Metalles angegeben worden und kann in folgende Punkte kurz zusammengefafst werden. Das Ytterbium ist wahrscheinlich ein einheitlicher Körper von dem Atomgewicht 173. Es giebt wenigstens ein für dreiwertige Metalle charakteristisches Salz, nämlich das saure Selenit. Die Salze sind ohne Absorptionsspektrum, wenn das Säureion farblos ist.

In Betracht der bisher sehr spärlichen Beiträge zur Charakteristik des Metalles schien es mir geboten, es namentlich in Bezug auf seine gröfstenteils noch unbeschriebenen Verbindungen näher zu untersuchen, zumal mehrere seiner nächsten Verwandten in neuerer Zeit eingehend bearbeitet worden sind, z. B. das Gadolinium und das Praseodym.

Umsomehr wurde ich dazu veranlafst, als ziemlich beträchtliche Quantitäten der fraglichen Erde aus dem reichlichen Vorrat des chemischen Universitätslaboratoriums zu Upsala gewonnen werden konnten und dieses Material mir gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Ich benutze die Gelegenheit, den Herren Institutionsvorständen, meinem Vater Professor P. T. CLEVE und Professor O. PETTERSSON, welche durch Überlassung von Material, wie durch wertvolle Ratschläge mir Beistand geleistet haben, meinen besten Dank auszusprechen. Die Arbeit wurde im chemischen Institut der Stockholmer Hochschule ausgeführt.

[1] Öfv. K. Vet.-Ak. Förh., Stockholm 1881, Nr. 6, S. 16.

II. Darstellung von reinem Material. Die elementare Natur des Ytterbiums. Atomgewicht und Valenz.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Erde wurde ein mehrere Kilogramm betragendes Gemenge von aus vielen verschiedenen Mineralien herstammenden Yttererden verwertet. Sämtliche Ceritoxyde waren vorher durch Behandeln mit Kaliumsulfat entfernt, und die Herstellung von reinem Ytterbin zerfiel nun in zwei Abschnitte.

Zuerst wurde die Hauptmenge von Ytterbium nach der wohlbewährten Methode Marignac's abgeschieden. Schon Nilson fand, dafs diese in vorliegendem Falle derjenigen von Bunsen vorzuziehen ist. Es gelingt verhältnismäfsig recht schnell, rohes Ytterbin aus dem übrigen Gemenge zu extrahieren, wenn man die Erhitzung der Nitrate bei ziemlich leichtflüssiger Konsistenz abbricht, so lange noch Yttrium und Holmium in erheblicher Menge vorhanden sind, aber die Erhitzung immer weiter treibt in demselben Mafse, wie das Ytterbium sich anreichert.

In der Regel wurde jede gröfsere Fraktion zwei auf einander folgenden partiellen Zersetzungen unterworfen und diejenigen Portionen vereinigt, welche bei der spektroskopischen Prüfung genügende Übereinstimmung zeigten.

In anderen Fällen, namentlich für die Trennung von Erbium und Holmium, ist zwar die Methode der partiellen Nitratzersetzung eine mühsame und langwierige, sie leistet aber gute Dienste, wenn es gilt, Ytterbium von gröfseren Mengen von Yttrium, Holmium und Erbium in der eben genannten Reihenfolge abzuscheiden. Das geschmolzene Nitrat zeigte jedoch noch lange, nachdem die vom Erbium hervorgerufenen starken Absorptionsbänder im grünen Felde verschwunden waren, einen von Thulium herrührenden violetten Farbenton. Es blieb nun die zeitraubende Arbeit übrig, jene erbinfreie Ytterbinerde völlig zu reinigen; denn erst durch lange wiederholtes Fraktionieren konnte die Hauptmenge des Ytterbiums ohne allzu grofsen Verlust an Material von Thulium befreit werden. Auch Nilson erwähnt die Schwierigkeit, alles Thulium zu verjagen.

Somit erhielt ich etwa 150 g einer Erde, deren konzentrierte Lösungen farblos waren. Es konnte allerdings noch Scandium beigemischt sein. Die bereits erwähnte Quantität wurde deshalb in neue Fraktionen zerlegt, deren Atomgewichte durch Überführen des Oxyds in Sulfat in üblicher Weise bestimmt wurden.

Für die obersten, am schwächsten basischen Fraktionen, wo eventuell vorkommendes Scandium sich anreichern müfste, fand ich folgende Werte:

1. 173.3[1]
2. 172.8
3. 172.1
4. 172.9
5. 172.3.

woraus ohne weiteres hervorgeht, dafs Scandium nicht in merkbarer Menge vorhanden war.

Das Hauptmaterial wurde nun in fünf Teile zerlegt und deren Atomgewichte ermittelt:

	Oxyd	Sulfat	Atomgewicht
I.	0.3919 g	0.6319 g	172.15
II.	0.4793 g	0.7728 g	172.15
III.	0.3693 g	0.5963 g	171.4
IV.	0.6121 g	0.9867 g	172.23
V.	0.6842 g	1.1027 g	172.34.

Da also betreffs der Atomgewichte eine so gute Übereinstimmung herrschte, dafs die Erde als ziemlich homogen betrachtet werden konnte, wurde sie einer letzten Reinigung nach der Vorschrift NILSON's[2] unterworfen, um etwaige im Laufe der Separationsarbeit zugekommene fremde Stoffe zu entfernen. Es wird an erster Stelle immer ein wenig Platin aus den Schalen herausgelöst. Um den Einflufs des letzteren auf das Atomgewicht zu ermitteln, wurde aus obiger Fraktion III alles Platin durch Schwefelwasserstoff entfernt und die neutrale filtrierte Lösung mit Oxalsäure gefällt (IIIa).

Aus dem Filtrat wurde mit Ammoniak noch ein kleiner Niederschlag IIIb erhalten. Die Atomgewichte der beiden Fraktionen waren:

	Oxyd	Sulfat	Atomgewicht	Farbe des Oxyds
III a)	0.4204 g	0.6800 g	170.86	schwach bräunlich
III b)	0.5739 g	0.9271 g	171.14	gelbbraun.

Vor der Reinigung wurde also zufolge des mitgerissenen Platins ein, wenigstens eine Drittel Einheit zu hoher Wert gefunden.

---

[1] Diesen wie allen im folgenden mitgeteilten Berechnungen liegen die von der Atomgewichtskommission festgesetzten Atomgewichte zu Grunde.

[2] Öfv. K. Vet.-Ak. Förh., Stockholm 1880, Nr. 6, S. 6.

Als alles Material in ähnlicher Weise behandelt worden, wurden die letzten Spuren fremder Erden durch einige Nitratzersetzungen beseitigt. Die höchsten dabei erreichten Atomgewichte waren an drei Fraktionen:

Oxyd	Sulfat	Atomgewicht
0.7791 g	1.2535 g	173.22
0.5190 g	0.8353 g	173.05
0.4905 g	0.7894 g	173.07
	Mittel:	173.11

Weitere Zerlegungen dieser Fraktionen führten nicht zu höheren Zahlen.

Die von Nilson festgestellte Zahl 173.01 entspricht nach Umrechnung mit den hier durchgängig benutzten Atomgewichten 173.16 und fällt also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler mit meinem oben angeführten Durchschnittswert zusammen. Ich sah deshalb keinen Grund, auf ein näheres Studium des Atomgewichts oder der Einheitlichkeit des Ytterbiums einzugehen, sondern begnüge mich, die Resultate Nilson's in diesen Punkten zu bestätigen. Das Atomgewicht 173.1 darf als völlig sicher auf der ersten Dezimale gelten und wird im folgenden allen Berechnungen zu Grunde gelegt.

Die Möglichkeit ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, dafs Ytterbium durch gegenwärtig noch nicht bekannte oder geprüfte Methoden zerlegbar wäre.

Jedoch habe ich keinerlei nach dieser Richtung hinzeigende Indizien finden können und es liegt zur Zeit kein Grund vor, an der elementaren Natur des Ytterbiums zu zweifeln.

Man kennt nur eine Oxydationsstufe, das Sesquioxyd. Ein Versuch, niedrigere Oxyde zu erhalten, blieb erfolglos. Das Oxalat wurde in aufgedecktem Tiegel bis zur Gewichtskonstanz mäfsig geglüht, der Rückstand gewogen und dann in offenem Tiegel auf dem Gebläse nochmals geglüht, ohne sich an Gewicht zu ändern. Das so erhaltene Oxyd war mit einem aus dem Nitrat durch Glühen hergestellten Präparat identisch.

Ehe ich zur Beschreibung der Ytterbiumverbindungen übergehe, soll erwähnt werden, dafs zur Darstellung eines Teiles der letzteren eine Erde von etwas niedrigerem Atomgewicht als das theoretische diente.

Es war nicht möglich, ohne allzu grofse Opfer an Material den richtigen Wert immer zu erreichen. Demzufolge wurde bei

einigen Analysen der Ytterbiumgehalt ein wenig zu niedrig gefunden. In anderen Fällen wurde beim Fällen mit Oxalsäure ein ähnliches Resultat durch die nicht ganz unbeträchtliche Löslichkeit des Oxalats bewirkt. Das Salz zählt, wie später dargethan werden soll, zu den löslichsten unter den Oxalaten seltener Erden. Es ist demnach manchmal das Ausfällen mit Ammoniak für analytische Zwecke vorzuziehen.

Sämtliche Bestimmungen des spezifischen Gewichtes sind nach den Anweisungen von O. Pettersson[1] durch Wägung in Benzol nach Auskochen der anhaftenden Luft unter vermindertem Druck ausgeführt. Sie beziehen sich auf Zimmertemperatur. Das spezifische Gewicht des Benzols wurde jedesmal besonders ermittelt.

III. Ytterbiumverbindungen.

Ytterbiumoxyd, Yb_2O_3.

Zuerst von Nilson untersucht und beschrieben, hat nach diesem Verfasser das hohe spezifische Gewicht 9.175. In völlig reinem Zustande ist der Körper farblos. Es genügen jedoch wahrscheinlich die kleinsten Spuren von Thulium, um das Oxyd zu verfärben, da die Präparate nach sehr heftigem Glühen zumeist einen Stich ins Gelbe oder ins Bräunliche aufweisen.

Von Säuren in Lösungen, sowie in der Glühhitze wird das Oxyd ziemlich träge angegriffen; in schwachen Säuren, wie Essigsäure, ist es geradezu unlöslich.

Die Erde ist nicht radioaktiv nach einer Mitteilung von Dr. Euler.

Ytterbiumchlorid, $YbCl_3 + 6H_2O$.

Das Salz ist sehr leicht löslich und zerfliefslich. Es kann nach Auflösen des Oxyds in konzentrierter Salzsäure durch Sättigen mit Chlorwasserstoff krystallinisch ausgefällt werden und bildet schöne, wasserhelle, zugespitzte Prismen. Über Schwefelsäure oder Kalk, auch beim Erwärmen auf 70°, wird kein Wasser abgegeben. Bei 100° tritt langsame Zersetzung ein und bei starkem Glühen entweicht das Chlor vollständig.

Analysen:

1. 0.9082 g bei 70° getrocknete Subtsanz gaben nach dem Glühen 0.4631 g Yb_2O_3.
2. 0.7313 g über CaO getrocknete Substanz gaben 0.8141 g AgCl.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9**, 1559.

Berechnet für $YbCl_3 + 6H_2O$ in %:			Erhalten: I	II:
Yb	173.1	44.66	44.78	—
Cl_3	106.35	27.44	—	27.52
$6H_2O$	108.12	27.90	—	—
	387.57	100.00		

Spez. Gewicht und Molekularvolumen:

1. 1.2550 g, spez. Gewicht 2.570
2. 1.1056 g, spez. Gewicht 2.580

Durchschnittszahl: 2.575
Mol.-Volumen: 150.5

Ytterbiumoxychlorid, YbOCl.

Ein Körper von annähernd dieser Zusammensetzung wurde in der Weise erhalten, daſs in Wasser gelöstes Chlorid im Chlorwasserstoffstrom zuerst zum Trocknen, dann zum Glühen erhitzt wurde. Der Rückstand stellte nach längerer Einwirkung eine weiſse, hygroskopische Masse dar und wurde analysiert:

1. 0.6237 g Substanz gaben nach Glühen auf dem Gebläse 0.5338 g Yb_2O_3.
2. 0.8894 g Substanz gaben 0.6819 g AgCl.

Berechnet für YbOCl in %:		Erhalten I	II:
Yb	77.08	75.17	—
Cl	15.79	—	18.95

Die Analyse läſst erkennen, daſs die Bildung von Oxychlorid nicht ganz vollständig gewesen war, wahrscheinlich infolge zu schwacher Erhitzung.

Ytterbiumbromid, $YbBr_3 + 8H_2O$.

Wurde wie voriges Salz hergestellt und ist diesem ähnlich, aber noch leichter zerflieſslich. Die Lösung trocknet sehr langsam über Kalk und läſst dabei Krystalle mit 8 Mol. Wasser zurück.

Analysen des gepreſsten Salzes:

1. 1.0463 g Substanz gaben 1.0518 g AgBr.
2. 1.4707 g Substanz gaben 1.4797 g AgBr.
3. 0.7621 g Substanz gaben 0.2686 g Yb_2O_3.

Berechnet für $YbBr_3 + 8H_2O$ in %:			Erhalten I	II	III:
Yb	173.1	31.07	—	—	30.95
Br_3	239.88	43.06	42.78	42.81	—
$8H_2O$	144.16	25.87	—	—	—
	557.14	100.00			

Die Bromide von Yttrium und Erbium krystallisieren vielleicht mit demselben Wassergehalt.[1]

Ytterbiumjodat, $Yb.3JO_3 + 6H_2O$
(über Schwefelsäure getrocknet).

Es entsteht als weifser, amorpher Niederschlag beim Vermischen von Jodsäure- und Ytterbiumacetatlösungen. Stellt getrocknet ein schneeweifses Pulver dar.

Analyse:

0.9863 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben bei 100° 0.0365 g Wasser ab. 0.3268 g Substanz gaben nach der Reduktion mit SO_2 0.2852 g AgJ.

Ber. für $Yb.3JO_3 + 6H_2O$ in %:		Erhalten:
J	47.23	47.15
$2H_2O$	4.27	3.70 (Gew.-Verlust bei 100°).

Es werden also vier Mol. Wasser über 100° festgehalten.

Ytterbiumperjodat, $YbJO_5 + 2H_2O$
(über Schwefelsäure getrocknet).

Ein aus Ytterbiumacetat und Überjodsäure erhaltenes weifses, hygroskopisches Pulver, das nach dem Trocknen im Schwefelsäureexsikkator keinen Gewichtsverlust bei 100—115° erleidet.

Analyse:

0.4521 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben nach der Reduktion mit SO_2 0.2556 g AgJ. Aus dem Filtrat wurden 0.2134 g Yb_2O_3 mit Ammoniak gefällt.

Ber. für $YbJO_5 + 2H_2O$		in %:	Erhalten:
Yb	173.1	41.61	41.46
J	126.85	30.50	30.55
O_5	80	19.23	—
$2H_2O$	36.04	8.66	—
	415.99	100.00	

Entsprechende Perjodate von Yttrium[2] und von Samarium[3] (letzteres jedoch mit $4H_2O$ bei 100°) sind bekannt.

Ytterbiumplatinchloride.

1. $2YbCl_3, PtCl_4 + 22H_2O.$

Krystallisiert aus der gemischten Lösung von Ytterbiumchlorid und Platinchlorid (letzteres überschüssig) in grofsen durchsichtigen,

[1] Vergl. Cleve und Höglund, *Bull. Soc. Chim.* 18 (1872), 196.

[2] Cleve, *Bull. Soc. Chim.* 21 (1874), 345.

[3] Cleve, Contr. to the Knowl. of Samarium, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III. S. 16.

rhombischen Tafeln von rotbrauner Farbe. Die Krystalle zerfliefsen an feuchter Luft, verwittern aber im Exsikkator, wobei die Farbe in hellgelb umschlägt. Bei 100° entweicht die Hälfte des Krystallwassers; das Salz schmilzt im Krystallwasser unterhalb dieser Temperatur. Zeigt neutrale Reaktion.

Analysen des geprefsten Salzes:

1. 0.5424 g Substanz gaben bei 100° 0.0839 g Wasser ab und hinterliefsen nach dem Glühen 0.3524 g $Yb_2.3SO_4$ + Pt, wovon 0.0820 g Pt.
2. 0.5552 g Substanz gaben 0.3553 g $Yb_2.3SO_4$ + Pt, wovon 0.2740 g $Yb_2.3SO_4$ und 0.0813 g Pt.
3. 0.5777 g Substanz gaben 0.6354 g AgCl.

Berechnet für $2YbCl_3, PtCl_4 + 22H_2O$ in %:			Erhalten I	II	III:
Yb_2	346.2	26.80	27.33	27.07	—
Pt	194.8	15.08	15.1	14.7	—
Cl_{10}	354.5	27.44	—	—	27.20
$22H_2O$	396.44	30.68	15.47 (Wasserverlust bei 100°)	—	—
	1291.94	100.00			
$Yb_2.3SO_4$ + Pt		64.18	64.98	64.00	

2. $2YbCl_3, PtCl_4 + 35H_2O$.

Ein anderes Präparat ergab bei der Analyse diesen Wassergehalt:

0.6240 g geprefste Substanz gaben 0.3400 g $Yb_2.3SO_4$ + Pt, wovon 0.2602 g $Yb_2.3SO_4$ und 0.0798 g Pt.

Ber. für $2YbCl_3, PtCl_4 + 35H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb_2	346.2	22.69	22.76
Pt	194.8	12.76	12.8
Cl_{10}	354.5	23.23	—
$35H_2O$	630.7	41.32	—
	1526.2	100.00	
$Yb_2.3SO_4$ + Pt		54.33	54.49

Die obigen beiden Salze gehören also nicht dem bei Platindoppelchloriden seltener Erden für gewöhnlich wiederkehrenden Typus $R^{III}Cl_3, PtCl_4 + nH_2O$ an, wo R^{III} Praseodym,[1] Samarium,[2] Gadolinium,[3] Erbium[4] sein kann, sondern enthalten $2R^{III}Cl_3$ auf jedes

[1] v. Schéele, Om Praseodym etc., Inaug.-Diss., Upsala 1900, S. 47.
[2] Cleve, Contr. to the Knowl. of Samarium, S. 10.
[3] Benedicks, *Z. anorg. Chem.* 22, 404.
[4] Cleve, *Bull. Soc. Chim.* 21 (1874), 345.

$PtCl_4$. Das Yttriumsalz hat wiederum die Zusammensetzung $4YCl_3$, $5PtCl_4 + 51H_2O$.[1]

Saures Ytterbiumplatinbromid, $YbBr_3$, $3H_2Br_6Pt + 30H_2O$.

Wurde in derselben Weise wie das Platindoppelchlorid dargestellt und bildet dunkelrote, rhombische, äufserst zerfliefsliche Tafeln. Das Salz zeigt saure Reaktion und zersetzt Karbonate. Ein neutrales Doppelbromid konnte nicht auf diesem Wege isoliert werden.

Analysen des geprefsten Salzes:

1. 0.8078 g Substanz gaben 0.2540 g $Yb_2.3SO_4$ + Pt, wovon 0.0951 g $Yb_2.3SO_4$ und 0.1589 g Pt.
2. 0.3438 g Substanz gaben 0.4494 g AgBr.

Berechnet für			Erhalten	
$YbBr_3.3H_2Br_6Pt + 30H_2O$ in %:			I	II:
Yb	173.1	5.80	6.46	—
H_6	6.06	0.20	—	—
Pt_3	584.4	19.59	19.66	—
Br_2	1679.16	56.29	—	55.63
$30H_2O$	540.6	18.12	—	—
	2983.32	100.00		

Ytterbiumgoldchlorid, $YbCl_3$, $AuCl_3 + 9H_2O$.

Krystallisiert in hellgelben, durchsichtigen, sechsseitigen, zerfliefslichen Tafeln, wenn eine Lösung der berechneten Mengen von Ytterbiumchlorid und saurem Goldchlorid über Schwefelsäure stark eingeengt wird.

Analysen des geprefsten Salzes:

1. 0.7633 g Substanz gaben 0.5281 g $Yb_2.3SO_4$ + Au, wovon 0.1198 g Au.
2. 0.4259 g Substanz gaben bei 100° 0.0552 g Wasser ab. Aus dem Rückstand wurden 0.2949 g $Yb_2.3SO_4$ + Au erhalten.
3. 0.2478 g Substanz gaben 0.3500 g AgCl + Au, wovon 0.0651 g Au.

Berechnet für			Erhalten		
$YbCl_3, AuCl_3 + 9H_2O$ in %:			I	II	III:
Yb	173.1	23.26	23.47	—	—
Au	197.2	26.50	26.2	—	26.3
Cl_6	212.7	28.58	—	—	28.43
$9H_2O$	161.18	21.66	—	—	—
	744.18	100.00			
$Yb_2.3SO_4$ + Au		69.12	69.19	69.24	—

[1] Cleve und Nilson, *Bull. Soc. Chim.* 27 (1877), 209.

Etwa 5 Mol. Wasser entweichen bei 100°, berechnet 12.11 %, erhaltener Gewichtsverlust (II) 12.91 %.

Ganz ähnliche Zusammensetzung hat die Erbiumverbindung $ErCl_3, AuCl_3 + 9H_2O$,[1] während die Gadolinium-[2] und Praseodym[3]-verbindungen 10 Mol. Krystallwasser enthalten und das Yttriumgoldchlorid wiederum dem abweichenden Typus $R^{III}Cl_3, 2AuCl_3 + 16H_2O$ angehört.[4]

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

1. 0.9608 g spez. Gewicht 2.857
2. 0.9296 g spez. Gewicht 2.843

Durchschnittszahl: 2.850
Mol.-Volumen: 261.

Ytterbiumplatocyanür, $2Yb(CN)_3, 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$.

Wurde aus Ytterbiumsulfat und Baryumplatocyanür hergestellt. Krystallisiert der entsprechenden Yttriumverbindung ähnlich in schön ausgebildeten Prismen, die im durchgehenden Licht prachtvoll rot sind und grüne bezw. blauviolette Reflexe zeigen. Der Wassergehalt wurde nicht zu 21 Mol., wie bei den Yttrium- und Erbiumsalzen nach Cleves Angaben,[5] sondern zu 18 Mol. befunden und stimmt also mit dem der Gadoliniumverbindung völlig überein.[6] Über Schwefelsäure entweichen langsam 16 Mol. Wasser. Bei 100° tritt zwar die Verwitterung schneller ein, aber $2H_2O$ werden noch immer festgehalten. Als $14H_2O$ entwichen sind, schwindet die rote Farbe und das Krystallpulver wird ziegelgelb, dann weifslich. Leichtlöslich und luftbeständig.

Analysen des geprefsten Salzes:

1. 0.7110 g Substanz gaben über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0.1358 g.
2. 0.3457 g Substanz gaben 0.2676 g $Yb_2.3SO_4$ + Pt, wovon 0.1273 g Pt.

Berechnet für $2Yb(CN)_3, 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ in %:			Erhalten I	II:
Yb_2	346.2	22.09	—	22.15
Pt_3	584.4	37.28	—	36.83
$(NH)_{12}$	312.48	19.93	—	—
$16H_2O$	288.32	18.40	19.06	—
$2H_2O$	36.04	2.30	—	—
	1567.44	100.00		
$Yb_2.3SO_4$ + Pt		77.76		77.41

[1] Cleve, *Bull. Soc. Chim.* 21 (1874), 345.
[2] Benedicks, l. c. S. 404.
[3] v. Schéele, l. c.
[4] *Bull. Soc. Chim.* 18 (1872), 198.
[5] *Bull. Soc. Chim.* 18 (1872), 198.
[6] Benedicks, l. c. S. 406.

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

1. 1.0036 g (gröfsere Krystalle) spez. Gewicht 2.661
2. 1.1911 g (kleine Krystalle) spez. Gewicht 2.657
3. 1.2100 g (kleine Krystalle) spez. Gewicht 2.658

Durchschnittszahl: 2.659
Mol.-Volumen: 589.5

Kaliumytterbiumferrocyanür, $KYb(CN)_6Fe + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet).

Ferrocyankalium giebt mit Lösungen von Ytterbiumchlorid obiges Doppelsalz als einen weifsen, feinkörnigen, im Überschufs des Fällungsmittels etwas löslichen Niederschlag. Zeigt nach dem Trocknen einen Stich ins Blaugrüne und hält im Exsikkator $3H_2O$, bei 100° noch $2H_2O$ zurück.

Analysen:

1. 0.6172 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0218 g.
2. 0.4546 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben nach dem Glühen u. darauf folgender Wasserextraktion 0.2632 g $Yb_2O_3 + Fe_2O_3$.

Berechnet für $KYb(CN)_6Fe + 3H_2O$ in %:		Erhalten I	II:
$Yb_2O_3 + Fe_2O_3$	57.90	—	57.98
1 Mol. H_2O	3.76	3.53	—

3. 0.2331 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0.1409 g $Yb_2O_3 + Fe_2O_3$, wovon 0.0994 g aus fast neutraler Lösung mit Oxalsäure gefälltes Yb_2O_3. Aus dem Filtrat wurden 0.0359 g KCl erhalten.

Berechnet für $KYb(CN)_6Fe + 2H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb	173.1	37.58	37.45
K	39.15	8.50	8.08
Fe	56.10	12.16	12.46
$(CN)_6$	156.24	33.92	—
$2H_2O$	36.04	11.74	—
	460.53	100.00	

Entsprechende Doppelferrocyanüre von Yttrium, Erbium und Samarium sind bekannt (Cleve).

Ytterbiumnitrate.

1. $Yb.3NO_3 + 3H_2O$.

Eine Lösung von Ytterbiumnitrat schied nach mehrmonatlichem Aufbewahren über Schwefelsäure obige Verbindung in grofsen, wasserhellen, schön ausgebildeten Tafeln aus. Zerfliefslich.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.6418 g Substanz gaben nach vorsichtigem Erhitzen und Glühen 0.3057 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3NO_3 + 3H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb	173.1	41.88	41.83
$3NO_3$	186.12	45.04	—
$3H_2O$	54.06	13.08	—
	413.28	100.00	

2. $Yb.3NO_3 + 4H_2O$.

Krystallisiert aus konzentrierter Salpetersäure in durchsichtigen, zerfliefslichen Prismen. Das Salz läfst sich, wenn auch schwieriger, durch starkes Einengen der wässerigen Lösungen gewinnen und bildet dann feine Nadeln.

Analysen des geprefsten Salzes:

a) Aus konz. Salpetersäure krystallisiert.

1. 1.0652 g Substanz gaben 0.4845 g Yb_2O_3.
2. 0.5225 g Substanz gaben 0.2392 g Yb_2O_3.
3. 0.5141 g Substanz gaben 80.04 ccm NO von 0° und 760 mm Quecksilberdruck (nach Schulze's Methode).[1]

b) Aus Wasser krystallisiert.

4. 0.5547 g Substanz gaben 0.2505 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3NO_3 + 4H_2O$ in %:			Erhalten I	II	III	IV:
Yb	173.1	40.14	39.95	40.19	—	39.66
3NO	90.12	20.89	—	—	20.89	—
O_6	96	22.26	—	—	—	—
$4H_2O$	72.08	16.71	—	—	—	—
	431.3	100.00				

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

0.7066 g aus Salpetersäurekrystall. Salz, spez. Gew. 2.682, Molekularvolumen 160.9.

Alle anderen bis jetzt bekannten Nitrate von seltenen Erden zeigen einen gröfseren Krystallwassergehalt als die beiden hier besprochenen Ytterbiumverbindungen; z. B. die Yttrium- und Gadoliniumsalze $5H_2O$,[2] die Samarium-[3] und Praseodymsalze[4] $6H_2O$.

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **9**, 400.
[2] Benedicks, l. c. S. 407.
[3] Cleve, l. c. S. 15.
[4] v. Schéele, l. c. S. 52.

Ytterbiumsulfat, $Yb_2 3SO_4 + 8H_2O$.

Ist von NILSON rein dargestellt und analysiert worden (l. c. S. 10). In der Kälte ist das Salz erheblich löslicher als bei höheren Temperaturen und wird deshalb beim Kochen kalter, konzentrierter Lösungen ausgefällt. In dieser Weise erhaltene Krystalle zeigen gleichen Wassergehalt, wie das beim freiwilligen Abdampfen ausgeschiedene Salz. Die Reaktion ist in nicht allzu verdünnter Lösung neutral. Bei stärkeren Verdünnungen tritt, wie später gezeigt werden soll, etwas Hydrolyse ein.

Analysen des geprefsten Salzes:

a) Bei Zimmertemperatur krystallisiert.

2.2041 g Substanz gaben 1.9779 g $BaSO_4$.

b) In der Siedehitze krystallisiert.

1.4054 g Substanz gaben in dem Trockenschranke (etwa 200°) 0.2617 g H_2O ab.

Berechnet für $Yb_2.3SO_4+8H_2O$		in %:	Erhalten a)	b):
Yb_2O_3	394.2	50.63	—	—
$3SO_3$	240.18	30.85	30.77	—
$8H_2O$	144.16	18.52	—	18.62
	778.54	100.00		

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

1. 1.2997 g, Temp. 20.6°, spez. Gewicht 3.30
2. 1.6337 g, Temp. 18.3°, spez. Gewicht 3.26

Durchschnittszahl: 3.28
Mol.-Volumen: 237

Wasserfreies Ytterbiumsulfat, $Yb_2.3SO_4$.

1. 1.2292 g, spez. Gewicht 3.627
2. 1.0947 g, spez. Gewicht 3.617

Durchschnittszahl: 3.62
Mol.-Volumen: 175

Löslichkeitsbestimmungen des Sulfats wurden in folgender Weise ausgeführt. Wasserfreies, fein zerriebenes Salz wurde allmählich in ein Gefäfs mit Wasser eingetragen, bis es in Überschufs vorhanden war, und durch einen rotierenden Umrührer während 2—3 Stunden aufgeschlemmt gehalten. Ein Wasserbad lieferte die gewünschte Temperatur. Es wurden dann 25 ccm der Lösung abgehoben, gewogen, in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand als wasserfreies Sulfat gewogen.

1.	Temp. 0°	a) 25 ccm der Lsg., Gewicht	35.341 g,	gaben 10.8246 g	$Yb_2.3SO_4$.
		b) 25 „ „ „ „	35.340 g,	„ 10.8317 g	„
2.	„ 15.5°	25 „ „ „ „	32.490 g,	„ 8.3521 g	„
3.	„ 35°	25 „ „ „ „	29.490 g,	„ 4.7393 g	„
4.	„ 55°	25 „ „ „ „	27.572 g,	„ 2.8540 g	„
5.	„ 60°	25 „ „ „ „	27.215 g,	„ 2.5556 g	„
6.	„ 70°	25 „ „ „ „	26.410 g,	„ 1.7796 g	„
7.	„ 80°	25 „ „ „ „	26.265 g,	„ 1.7038 g	„
8.	„ 90°	a) 25 „ „ „ „	25.914 g,	„ 1.3968 g	„
		b) 25 „ „ „ „	25.930 g,	„ 1.4593 g	„
9.	„ 100°	27.676 g der Lösung gaben 1.2346 g $Yb_2.3SO_4$.			

Es lösen nach diesen Versuchen 100 Teile Wasser:

bei 0°	44.2 Tle.	$Yb_2.3SO_4$	(Mittel von 44.15 und 44.21)
„ 15.5°	34.6 „	„	
„ 35°	19.1 „	„	
„ 55°	11.5 „	„	
„ 60°	10.4 „	„	
„ 70°	7.22 „	„	
„ 80°	6.93 „	„	
„ 90°	5.83 „	„	(Mittel von 5.70 und 5.96)
„ 100°	4.67 „	„	

Die Daten lassen erkennen, dafs Ytterbiumsulfat in der Kälte eine recht erhebliche Löslichkeit besitzt, welche mit steigender Temperatur bis auf etwa 70° schnell und dann wieder langsamer abnimmt. Das Salz ist durchgängig beträchtlich löslicher als Yttrium- und Gadoliniumsulfat und wird in dieser Hinsicht unter seinen nächsten Verwandten höchstens vom Erbiumsulfat übertroffen. Die Löslichkeit des letzteren ist jedoch nicht genau bekannt, da sie an ytterbinhaltigem Material ermittelt wurde.[1] Zum Vergleich seien einige diesbezügliche Daten angeführt.

100 Tle. Wasser lösen bei 0° 3.98 Tle. $Gd_2.3SO_4$.[2]
100 „ „ „ „ Zimmertemp. 43 Tle. $Er_2.3SO_4$.
100 „ „ „ „ „ 1.52 Tle. $Y_2.3SO_4$.
100 „ „ „ „ 100° 10 Tle. $Er_2.3SO_4+8H_2O$.
100 „ „ „ „ 100° 4.8 Tle. $Y_2.3SO_4+8H_2O$.

Ytterbiumsulfit, $Yb_2.3SO_3 + 9H_2O$.

Wurde durch Zersetzung von frisch gefälltem, in Wasser suspendiertem Karbonat mit SO_2 hergestellt. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure setzt die wenn nötig filtrierte Lösung weifse, filzige, in Wasser unlösliche Krusten ab.

---

[1] Cleve und Höglund, Bih. K. Vet.-Ak. Handl., Stockholm 1873, I, Nr. 8.
[2] Benedicks, l. c. S. 409.

Analyse des frisch bereiteten, geprefsten Salzes:

0.3490 g Substanz gaben nach Oxydation mit Chlorwasser und Fällung mit Ammoniak 0.1840 g Yb_2O_3. Aus dem Filtrat wurden 0.3189 g $BaSO_4$ erhalten.

Berechnet für $Yb_2.3SO_2+9H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb_2O_3	394.2	52.56	52.72
$3SO_2$	192.18	25.67	25.07
$9H_2O$	162.18	21.67	—
	748.56	100.00	

Yttrium, Erbium- und Samariumsulfit krystallisieren alle mit $3H_2O$, das Didymsalz mit $6H_2O$ (Cleve).

Ytterbiumhyposulfat.

Eine durch doppelte Zersetzung zwischen Ytterbiumsulfat und Baryumhyposulfat hergestellte Lösung des Salzes erstarrte nach Einengen über Schwefelsäure zur Sirupkonsistenz strahlig-krystallinisch. Das äufserst zerfliefsliche Salz wurde nicht analysiert. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren wird es nach einiger Zeit unter Abgabe von SO_2 zersetzt.

Ytterbiumetylsulfat, $Yb.3C_2H_5SO_4 + 9H_2O$.

Grofse, wasserhelle, leicht lösliche Krystalle, aus Ytterbiumsulfat und Baryumetylsulfat gewonnen. Luftbeständig; auch die neutrale Lösung ist beständig, aber in schwach sauren Lösungen tritt bald einige Zersetzung ein. Bei 70° beginnt Alkohol zu entweichen, rascher und vollständig bei 160°. Über Schwefelsäure werden $6H_2O$ abgegeben.

Analysen des geprefsten Salzes:

1. 1.1627 g Substanz verlieren im Exsikkator langsam 0.1775 g, bei 160° noch 0.2310 g an Gewicht und gaben 0.5216 g $Yb_2.3SO_4$.
2. 0.7928 g Substanz gaben im Exsikkator 0.1201 g Wasser ab und lieferten 0.3552 g $Yb_2.3SO_4$.

Berechnet für $Yb.3C_2H_5SO_4+9H_2O$ in %:			Erhalten I	II:
Yb	173.1	24.36	24.41	24.45
$3C_2H_5OH$	138.18	19.45	19.86 (Gewichtsverlust bei 160°)	
$3HSO_4$	291.21	40.98	—	—
$6H_2O$	108.12	15.21	15.27	15.15 (Gew.-Verl. im Exsikkat.)
	710.61	100.00		

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

1.1477 g, spez. Gew. 2.024, Molekularvolumen 351.

Ytterbiumselenate.

1. $Yb_2.3SeO_4 + 15H_2O$.

Aus stark eingeengten Lösungen scheidet sich in der Kälte ein Selenat breiartig in farblosen kleinen Schuppen aus, die wahrscheinlich den oben angegebenen Wassergehalt haben, jedoch möglicherweise mit $16H_2O$ krystallisieren. Bei 110° entweicht das Wasser vollständig.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.8845 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.2276 g und lieferten nach heftigem Glühen 0.3289 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb_2.3SeO_4+15H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb_2O_3	394.2	37.69	37.19
$3SeO_3$	381.3	36.46	—
$15H_2O$	270.3	25.85	25.73
	1045.8	100.00	

2. $Yb_2.3SeO_4 + 8H_2O$.

Krystallisiert auf dem Wasserbade in grofsen, durchsichtigen, hexagonalen Tafeln, welche an der Luft schnell verwittern. Wird eine Lösung während der stattfindenden Krystallisation abgekühlt, so hört die Bildung dieses Salzes auf und das vorige, bei niedrigeren Temperaturen beständige wird an dessen Stelle erhalten.

Analyse des geprefsten Salzes:

1. 0.4618 g Substanz gaben bei 110° einen Verlust von 0.0723 g und beim heftigen Glühen 0.2020 g Yb_2O_3.
2. 1.3889 g (einer anderen Bereitung) gaben bei 120° einen Verlust von 0.2133 g und beim Glühen 0.5914 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb_2.3SeO_4+8H_2O$ in %:			Erhalten I	II:
Yb_2O_3	394.2	42.87	(43.73)	42.62
$3SeO_3$	381.3	41.46	—	—
$8H_2O$	144.16	15.67	15.66	15.43
	919.66	100.00		

Das Ytterbiumgehalt ist in der Analyse I zu hoch ausgefallen, wahrscheinlich infolge der Festigkeit, womit die letzten Spuren Selen an dem Oxyd haften.

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

1. 1.4075 g, spez. Gewicht 3.46
2. 1.4053 g, spez. Gewicht 3.52

Durchschnittszahl: 3.49

Mol.-Volumen: 263

3. Wasserfreies Ytterbiumselenat, $Yb_2.3SeO_4$.
Entsteht beim Erhitzen der beiden vorigen Salze auf 110—120°.

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

0.8426 g, spez. Gewicht 4.14
Mol.-Volumen 187.

Saures Ytterbiumselenit, $Yb_2.3SeO_3 + H_2SeO_3 + 4H_2O$, wurde von NILSON dargestellt und analysiert.[1]

Ytterbiumkarbonate.

1. Neutrales Ytterbiumkarbonat, $Yb_2.3CO_3 + 4H_2O$.
Entsteht als farbloser, gallertartiger Niederschlag beim Fällen einer neutralen Lösung von Ytterbiumnitrat mit Ammoniumkarbonat und ist dann nach dem Auswaschen ammoniumfrei.

Analyse des an der Luft getrockneten Salzes:

1. 0.7176 g Substanz gaben über Schwefelsäure 0.0270 g, bei 100° noch 0.0538 g Wasser ab. Es wurden nach Fällung mit Oxalsäure und Glühen 0.4771 g Yb_2O_3 erhalten.
2. 0.5270 g Substanz gaben 0.3482 g Yb_2O_3.

Berechnet für			Erhalten	
$Yb_2.3CO_3+4H_2O$ in %:			I	II:
Yb_2O_3	394.2	65.89	65.80	66.08
$3CO_2$	132	22.06	—	—
$4H_2O$	72.08	12.05	11.26	—
	598.28	100.00		

$3H_2O$ werden über Schwefelsäure festgehalten. Gefunden (I) Yb_2O_3 68.36 % des so getrockneten Salzes, berechnet 67.94 % für $Yb_2.3CO_3 + 3H_2O$.

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

1. 0.8794 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz, spez. Gew. 3.676
2. 1.0227 g „ „ „ „ „ „ 3.663

Durchschnittszahl: 3.670
Mol.-Volumen: 158.

2. Basisches Ytterbiumkarbonat, $YbOHCO_3 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet).

Wenn Kohlendioxyd während längerer Zeit (etwa 24 Stunden) durch eine Suspension von frisch gefälltem Ytterbiumhydroxyd in

[1] l. c. S. 10.

Wasser geleitet wird, so bleibt der Niederschlag dem äußeren Ansehen nach unverändert gallertartig und auch nach dem Kochen völlig amorph, ist aber in basisches Karbonat umgewandelt worden. Das Salz verliert bei 100° die Hälfte des im Exsikkator festgehaltenen Wassers.

Analyse des mit Alkoholäther gewaschenen, über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

1. 0.5342 g Substanz gaben beim Glühen im Verbrennungsrohr 0.0541 g H_2O und 0.3914 g Yb_2O_3.
2. 0.5030 g Substanz gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0283 g und gaben 0.3676 g Yb_2O_3.

Berechnet für $YbOHCO_3+H_2O$ in %:			Erhalten I	II:
Yb_2O_3	394.2	73.51	73.77	73.04
$2CO_2$	88	16.41	—	—
$3H_2O$	54.06	10.08	10.13	—
	536.26	100.00		
$1^1/_2 H_2O$		5.04	5.62 (Gew.-Verl. bei 100°).	

Bezüglich der Existenz und Bildungsweise des basischen Karbonats reiht sich das Ytterbium dem Erbium und dem Gadolinium an, welche beide unter ähnlichen Bedingungen Salze von demselben Typus erzeugen.[1] [2] Samarium-[3] und Praseodymhydroxyd[4] nehmen dagegen CO_2 bis zur Bildung neutraler Karbonate auf.

Durch Fällen neutraler Ytterbiumlösungen mit Natriumkarbonat erhält man gallertartige Niederschläge, die nicht durch Auswaschen von Natrium völlig befreit werden können. Ob der Gehalt an letzterem auf Doppelsalzbildung oder auf Adhäsion zurückzuführen ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Ytterbiumborat, $YbBO_3$.

Ytterbiumoxyd wird von Borsäureanhydrid beim Glühen auf dem Gebläse nur schwierig angegriffen.

Nach mehrstündigem Erhitzen mit B_2O_3 in großem Überschuß wurde eine Schmelze erhalten, welche nach dem Zerschlagen durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure von unverändertem Borsäure-

[1] Cleve und Höglund, *Bull. Soc. Chim.* 18 (1872), 293.
[2] Benedicks, l. c. S. 417.
[3] Cleve, Contr. to the Kn. of Samarium, S. 23.
[4] v. Scheele, l. c. S. 66.

anhydrid befreit wurde und dabei das Ytterbiumortoborat als feinkörnigen Krystallsand zurückliefs. Da konzentrierte Salzsäure sich ohne merkbare Einwirkung auf das Salz erwies, wurde zum Zweck des Analysierens mit Fluorwasserstoff abgeraucht und das Fluorid mit Schwefelsäure zersetzt.

Analysen:

1. 1.0798 g möglichst grobkrystallinische Substanz gaben 1.4565 g $Yb_2.3SO_4$.
2. 0.9440 g feinkrystallinische Substanz gaben 1.2600 g $Yb_2.3SO_4$.

	Berechnet für $YbBO_3$ in %:		Erhalten I	II:
Yb_2O_3	394.2	84.92	85.77	84.87
B_2O_3	70	15.08	—	—
	464.2	100.00		

Cleve hat analoge Ortoborate von Didym und Samarium dargestellt.

Ytterbiumphosphate.

1. Ytterbiumortophosphat, $YbPO_4 + 4^1/_2 H_2O$.

Aus neutralen Nitratlösungen wird das Ytterbium durch gewöhnliches Natriumphosphat (Na_2HPO_4) vollständig gefällt. Der gallertartige Niederschlag zeigt nach dem Auswaschen neutrale Zusammensetzung, während Filtrat und Waschwasser von Phosphorsäure sauer ablaufen. An der Luft getrocknet, bildet das so erhaltene Phosphat schwere, halb durchsichtige Stückchen, die noch etwas Wasser über Schwefelsäure abgeben, aber selbst bei 100° $2H_2O$ zurückhalten.

Analysen des an der Luft getrockneten Salzes:

1. 2.7426 g Substanz gaben im Exsikkator einen Verlust von 0.3230 g; 1.4289 g des Rückstandes gaben bei 100° noch 0.0345 g Wasser ab.
2. 1.0302 g Substanz gaben bei 100° 0.1334 g, über dem Gebläse noch 0.0992 g Wasser ab.
3. 1.0602 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda 0.3284 g $Mg_2P_2O_7$ und 0.5620 g Yb_2O_3.
4. 0.5918 g Substanz gaben 0.1956 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $YbPO_4+4^1/_2H_2O$ in %:		Erhalten I	II	III	IV:
Yb_2O_3	394.2	56.44	—	—	55.91	—
P_2O_5	142	20.34	—	—	20.81	21.07
$4H_2O$	72.08	10.32	—	9.63	(Gew.-Verl.	über 100°)
$5H_2O$	90.10	12.90	13.89	12.95	(„	bei 100°)
	698.38	100.00				

Obschon die Analysenresultate mit der Theorie nicht besonders gut übereinstimmen, wie auch für amorphe Niederschläge, wie den vorliegenden kaum zu erwarten, dürfte die. neutrale Zusammensetzung dieses Phosphats keinem Zweifel unterliegen. Es entstehen neutrale Ortophosphate von Yttrium und Erbium in ähnlicher Weise (CLEVE, CLEVE und HÖGLUND).

2. Ytterbiummetaphosphat, $Yb.3PO_3$.

Einige Versuche, das Phosphat Yb_2O_3, $5P_2O_5$ nach dem von CLEVE angegebenen Verfahren, nämlich Auflösen von wasserfreiem Sulfat in geschmolzener Metaphosphorsäure führten zur Bildung nicht der erwarteten Verbindung, sondern des Metaphosphats $Yb.3PO_3$. Beim Auskochen mit Wasser wurde die Schmelze zum allergröfsten Teil gelöst. Es blieben nur geringe Mengen eines Krystallsandes zurück, der analysiert wurde.

1. 0.3287 g Substanz gaben 0.2735 g $Mg_2P_2O_7$ und 0.1534 g Yb_2O_3.
2. 0.2718 g Substanz (neues Präparat) gaben 0.1316 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3PO_3$ in %:			Erhalten I	II:
Yb_2O_3	394.2	48.03	46.67	48.42
$3P_2O_5$	426	51.97	53.06	—
	820.2	100.00	99.73	

Nach der Analyse ist dem Präparat I etwas Phosphorsäure beigemischt gewesen.

Die entsprechende Yttriumverbindung ist bekannt.

3. Ytterbiumphosphat, $Yb_2O_3.2P_2O_5 + 5H_2O$.

Bei der Darstellung des vorigen Salzes ging die Hauptmenge des Ytterbiums wie erwähnt in die wässerige Lösung. Hieraus wurde sie nach starkem Einengen als ein sich gallertartig abscheidendes Salz $Yb_2O_3.2P_2O_5$ wiedergewonnen, liefs sich aber nicht mit Ammoniak direkt abscheiden, was vermutlich dem Entstehen kolloidaler, löslicher Phosphate zuzuschreiben ist. Nach Verlauf einiger Zeit wird nämlich die Lösung getrübt, und ein Zusatz von Salmiak bringt sogleich eine Fällung hervor, die sich beim Auswaschen wieder auflöst.

$Yb_2O_3.2P_2O_5$ bildet an der Luft getrocknet ein schweres Pulver mit fünf Mol. Wasser, wovon drei bei 100° zurückgehalten werden.

Analyse des an der Luft getrockneten Salzes:

0.3263 g Substanz gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0181 g; in der Gebläsehitze wurden noch 0.0226 g abgegeben. Aus dem Rückstand wurden in ähnlicher Weise wie oben 0.1854 g $Mg_2P_2O_7$ und nach Umfällen mit Oxalsäure 0.1679 g Yb_2O_3 erhalten.

Berechnet für $Yb_2O_3.2P_2O_5+5H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb_2O_3	394.2	51.31	51.46
$2P_2O_5$	284	36.97	36.22
$3H_2O$	54.06	7.04	6.93 (Gew.-Verl. über 100°)
$2H_2O$	36.04	4.69	5.55 („ bei 100°)
	768.3	100.00	

Ytterbiumvanadate.

1. $3Yb_2O_3.5V_2O_5 + 3H_2O$ (bei 100° getrocknet).

Aus Ytterbiumnitrat und Ammoniumvanadat als gelber Niederschlag gewonnen.

Analyse:

0.5061 g bei 100° getrocknete Substanz gaben, in HCl gelöst und mit Oxalsäure gefällt 0.2766 g Yb_2O_3. Aus dem Filtrat wurden 0.2158 g V_2O_5 nach Behandeln mit Salpetersäure ausgeschieden.

Berechnet für $3Yb_2O_3.5V_2O_5+3H_2O$ in %:			Erhalten:
$3Yb_2O_3$	1182.6	55.04	54.65
$5V_2O_5$	912	42.45	42.64
$3H_2O$	54.1	2.51	—
	2148.7	100.00	

2. $Yb_2O_3.15V_2O_5$.

Beim Einengen des Filtrats von dem obigen unlöslichen Vanadate über Schwefelsäure wurden braune Krusten abgesetzt, die bei der Analyse einen erheblich hohen Vanadingehalt zeigten, obgleich schliefslich überschüssiges Ytterbiumnitrat in der Lösung vorhanden war.

Analyse:

0.4112 g Substanz wie oben analysiert, gaben 0.0530 g Yb_2O_3 und 0.3582 g V_2O_5.

Berechnet für $Yb_2O_3.15V_2O_5$ in %:			Erhalten:
Yb_2O_3	394.2	12.55	12.89
$15V_2O_3$	2536	87.45	87.13
	2930.2	100.00	

Basisches Kaliumytterbiumchromat.

$2KYb.2CrO_4 + Yb(OH)_3 + 15\,^1/_2 H_2O$.

Wird Ytterbiumnitrat in neutraler Lösung mit neutralem Kaliumchromat versetzt, so entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, während Kaliumdichromat keinen Niederschlag erzeugt.

Das Ytterbiumsalz soll bei der Darstellung der Doppelverbindung überschüssig sein, sonst wird die Lösung gelbrot und der Niederschlag bleibt dennoch basisch. Da Wasser zersetzend wirkt, wurde das Salz ohne Auswaschen zur Analyse direkt abgepreſst.

Analysen:

1. 0.6831 g Substanz gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.1748 g = 25.59 %. Für $11 H_2O$ werden berechnet 24.93 %.
2. 0.5055 g bei 100° getrocknetes Salz gaben, mit $HgNO_3$ versetzt, 0.0658 g Cr_2O_3. Nachdem das überschüssige Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt worden war, wurden 0.3142 g $Cr_2O_3 + Yb_2O_3$, wovon 0.2568 g Yb_2O_3, mit Ammoniak niedergeschlagen. Nach wegfiltrieren des Niederschlages gab die Lösung 0.0360 g K_2O, als KCl gewogen.

Ber. für $2KYb.2CrO_4 + Yb(OH)_3 + 4\,^1/_2 H_2O$ in %:			Erhalten:
$3Yb_2O_3$	1182.6	49.52	50.74
$2K_2O$	188.6	7.90	7.12
$8CrO_3$	800.8	33.53	32.15
$12H_2O$	216.24	9.05	—
	2388.24	100.00	

Das Ytterbiumsalz war wie erwähnt überschüssig bei der Bereitung, und da nicht gewaschen wurde, sind die K- und Cr-Bestimmungen etwas zu niedrig, die Yb-Bestimmung wiederum zu hoch ausgefallen.

Ytterbiummolybdate.

1. $Yb_2O_3.7MoO_3 + 6H_2O$ (bei 130° getrocknet).

Eine mit Ammoniummolybdat, $3(H_4N)_2O.7MoO_3$, in der Kälte versetzte Lösung von Ytterbiumnitrat wird nicht gleich getrübt, scheidet aber nach einiger Zeit obiges Salz in farblosen, undurchsichtigen, selbst in heiſsem Wasser unlöslichen Krusten ab.

Analyse des bei 130° getrockneten Salzes:

0.3962 g Substanz nach Auflösen in Salpetersäure mit Ammoniak gefällt gaben 0.1059 g Yb_2O_3. Aus dem Filtrat wurden mit $HgNO_3$ 0.2608 g MoO_3 ausgeschieden.

Berechnet für $Yb_2O_3.7MoO_3+6H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb_2O_3	394.2	26.10	26.73
$7MoO_3$	1008	66.74	65.83
$6H_2O$	108.17	7.16	—
	1510.37	100.00	

2. $2Yb_2O_3.MoO_3$.

Erhitzt man Ytterbinerde mit überschüssigem Molybdäntrioxyd im Kochsalzflufs, so wird die Erde sogar in starker Gebläsehitze äufserst schwierig angegriffen und bleibt gröfstenteils ungelöst, wird aber schliefslich in ein schweres, dunkelgrünes Krystallpulver umgewandelt.

Analyse:

0.7152 g Substanz gaben, mit Soda aufgeschlossen, 0.1088 g MoO_3 und 0.6052 g Yb_2O_3.

Berechnet für $2Yb_2O_3.MoO_3$ in %:		Erhalten:
$2Yb_2O_3$	84.56	84.62
MoO_3	15.44	15.21
	100.00	99.83

Ytterbiummetawolframat, $Yb_2O_3.12WO_3 + 35H_2O$.

Wurde aus Ytterbiumsulfat und Baryummetawolframat erhalten. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert das Salz in wasserhellen, durch rechtwinkelige Flächen scharf begrenzte Prismen. Sehr leichtlöslich, aber nicht zerfliefslich und überhaupt luftbeständig.

Analysen des geprefsten Salzes:

1. 2.2000 g Substanz gaben über Schwefelsäure einen Verlust von 0.1712 g und bei 115° von noch 0.0660 g. 0.4617 g des Rückstandes gaben nach dem Glühen 0.4390 g wasserfreies Salz.
2. 0.8571 g Substanz gaben beim Glühen 0.1396 g Wasser ab und lieferten nach dem Aufschliefsen mit Soda 0.0882 g Yb_2O_3 und 0.6290 g WO_3.

Berechnet für $Yb_2O_3.12WO_3+35H_2O$ in %:				Erhalten I	II:	
Yb_2O_3	394.2	10.35	83.44	83.86	10.29	83.68
$12WO_3$	2784	73.09			73.39	
$35H_2O$	630.7	16.56			16.29	
	3808.9	100.00			99.97	

Ein ganz analoges Samariumsalz, $Sm_2O_3.12WO_3 + 35H_2O$, ist von Cleve dargestellt worden.

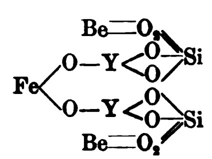
Ytterbiumoxywolframat, $Yb_2O_3.WO_3 = (YbO)_2WO_4$.

Werden äquivalente Mengen von Ytterbiumoxyd und Wolframsäureanhydrid im Kochsalzflufs geglüht, findet nur sehr geringe Einwirkung statt. Besser gelang es zwar, die Erde bei Gegenwart von gröfseren Quantitäten WO_3 anzugreifen, doch blieb sie auch unter diesen Bedingungen gröfstenteils ungelöst. Nach dem Erkalten wurde der Bodensatz pulverisiert und mit einem ähnlichen Flufsgemenge nochmals geglüht. Was wiederum ungelöst geblieben war, erwies sich nach Auslösen mit Wasser als ein Gemenge von zwei krystallisierten Salzen, nämlich einem leichteren, farblosen, das weggeschlemmt wurde, und einem schweren, glänzenden, kompakten Pulver von schwach rötlichgrauer Farbe. Letzteres zeigte im Mikroskope das Aussehen wohl ausgebildeter, kurzer und dicker, rechteckig abgeschnittener, hexagonaler, ab und zu mit Basispyramiden versehener Prismen und wurde analysiert.

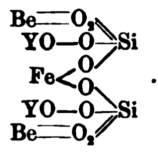
0.8184 g fein gepulverte Substanz gaben nach längerem Behandeln mit konz. Salzsäure 0.3007 g WO_3. Es wurden 0.5146 g Yb_2O_3 aus dem Filtrate mit Ammoniak gefällt.

Berechnet für $Yb_2O_3.WO_3$ in %:			Erhalten:
Yb_2O_3	394.2	62.95	62.88
WO_3	232	37.05	36.74
	626.2	100.00	99.62

Das Salz vertritt einen bei den seltenen Erden früher nicht bekannten Typus $\begin{matrix}R^{III}O-O \\ R^{III}O-O\end{matrix}>R^{III}O_2$ mit $R^{III}O$ als einwertiges, positives Radikal, was insofern von Interesse ist, als es eine experimentelle Stütze für die neuere Gadolinitformel gewährt. Die Unwahrscheinlichkeit der älteren von Groth aufgestellten Gadolinitformel



wurde von W. Pettersson[1] dargelegt und dieser Verfasser stellte seinerseits folgende Formel auf:



[1] Studier öfver Gadolinit, Geol. För. Förh. Bd. 12, Hft. 4, S. 70, Stockholm.

Unter Voraussetzung, dafs die letztere Formel, der jedenfalls der Vorzug zukommt, richtig sei, kommen also die seltenen Erden in der Natur in Form der Radikale $R^{III}O$ vor.

Natriumytterbiumwolframate.

1. $2Yb_2O_3, 4Na_2O.7WO_3$.

Dieses Salz wurde gleichzeitig mit dem vorigen gebildet und liefs sich aus dem Gemisch durch Ausschlemmen gewinnen. Eine kleine Quantität krystallisierte ferner aus der Schmelze beim Erkalten. Unter dem Mikroskope zeigten die Krystalle einen Zentralknochen und waren in zwei entgegengesetzten Richtungen nadelförmig angebaut, mit spitzen Enden.

Ein möglichst geeinigstes und homogenes Material wurde analysiert:

0.4552 g Substanz gaben 0.1340 g Yb_2O_3 und 0.2727 g WO_3. Aus dem Filtrate von der mit Ammoniak gefällten Erde wurden 0.0910 g NaCl erhalten.

Berechnet für $2Yb_2O_3.4Na_2O.7WO_3$ in %:			Erhalten:
$2Yb_2O_3$	788.4	29.63	29.44
$4Na_2O$	248.4	9.34	10.61
$7WO_3$	1624	61.03	59.91
	2660.8	100.00	99.96

Der zu hoch befundene Natrongehalt wie der entsprechend zu niedrig befundene Wolframsäuregehalt dürfte nur in der Schwierigkeit, diese beiden Stoffe zu trennen begründet sein.

2. $Yb_2O_3, 9Na_2O.12WO_3$.

Diese Zusammensetzung kommt wahrscheinlich einem anderen Doppelsalz zu, das in geringer Menge entsteht beim Verwenden von fast reinem Kochsalz als Flufsmittel. Undurchsichtige, mikroskopische, in Wasser unlösliche Nadeln.

Analyse:

0.1037 g Substanz, wie oben behandelt, gaben 0.0102 g Yb_2O_3, 0.0750 g WO_3 und 0.0283 g NaCl.

Berechnet für $Yb_2O_3.9Na_2O.12WO_3$ in %:			Erhalten	Quot:
Yb_2O_3	394.2	10.55	9.8	1
$9Na_2O$	558.9	14.95	14.5	9.2
$12WO_3$	2784	74.50	72.3	12.5
	3737.1	100.00	96.6	

Der Mangel an Material gestattete keine Kontrollanalyse. Der Verlust ist aber wahrscheinlich Verunreinigungen zuzuschreiben, da die Quotienten mit der aufgestellten Formel ziemlich gut übereinstimmen.

Die Natriumdoppelwolframate der seltenen Erden sind von Högbom[1] besonders untersucht worden. Mit Ytterbium gelang es aber bisher nicht, reine Produkte zu erhalten. Obige beiden Salze gehören übrigens nicht zu den von Högbom aufgestellten Typen, welche alle äquivalente Mengen von Säure- und Basisanhydrid enthalten. Ähnliches gilt nur von dem zuletzt beschriebenen Doppelsalz, das andererseits natronreicher ist als sämtliche bisher bekannten entsprechenden Verbindungen aus der Yttriumgruppe und dem Natriumthoriumwolframat ThO_2, $14Na_2O$, $16WO_3$, (Högbom l. c. S. 118) in genannter Hinsicht am nächsten kommt. Das Salz 1. mit überschüssigem Metalloxyd vermittelt den Übergang zum Typus des Ytterbiumoxywolframats.

Ytterbiumformiat, $Yb.3CHO_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Bildet zu harten undurchsichtigen kleinen Ballen vereinigte Nädelchen. Sehr leicht löslich. Bei 100° entweicht alles Krystallwasser. Nach dem Glühen bleibt ein sehr voluminöses Oxyd zurück.

Analysen:

1. 1.1270 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0.1205 g.
2. 0.7025 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0786 g und lieferten nach dem Glühen 0.4000 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3CHO_2+2H_2O$ in %:			Erhalten I	II:
Yb	173.1	50.30	—	50.02
$3CHO_2$	135.03	39.23	—	—
$2H_2O$	36.04	10.47	10.69	11.19
	344.17	100.00		

3. 1.2117 g abgepreſste Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0.2047 g = 16.84 %. Es wird für $3^1/_2H_2O$ 16.99 % berechnet.

Ytterbiumacetat, $Yb.3C_2H_3O_2 + 4H_2O$.

Da Ytterbiumoxyd in Eisessig nicht löslich ist, wurde das Salz aus dem Hydrat hergestellt. Kleine sechsseitige, luftbeständige, leicht

[1] Öfv. K. Vet.-Ak. Förh., Stockholm 1884, Nr. 5, S. 111.

lösliche Tafeln. Reagiert in Lösung schwach alkalisch. Bei 100° entweicht alles Krystallwasser.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.8271 g Substanz gaben bei 110° einen Verlust von 0.1427 g und lieferten nach dem Glühen 0.3829 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3C_2H_3O_2 + 4H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb	173.1	40.99	40.66
$3C_2H_3O_2$	179.09	41.94	—
$4H_2O$	72.08	17.07	17.25
	422.27	100.00	

Spez. Gewicht 2.09.
Molekularvolumen 202.

Ytterbiumpropionate.

1. $Yb.3C_3H_5O_2 + 3H_2O$.

Wurde bei Zimmertemperatur in ballenförmig aggregierten, sich fettig anfühlenden Schuppen erhalten. Giebt über Schwefesäure kein Wasser ab.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.0724 g Substanz gaben 0.4679 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3C_3H_5O_2 + 3H_2O$ in %:		Erhalten:
Yb	38.79	38.32

2. $Yb.3C_3H_5O_2 + H_2O$.

Dem vorigen ähnlich, aber bei Wassertemperatur ausgeschieden.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.0447 g Substanz gaben beim Verbrennen 0.3620 g H_2O 1.0080 g CO_2 und 0.5054 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3C_3H_5O_2 + H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb	173.1	42.19	42.49
C_9	108	26.32	25.85
H_{17}	17.17	4.18	3.85
O_7	112	27.41	—
	410.27	100.00	

Ytterbiumoxalat, $Yb_2.3C_2O_4 + 10H_2O$.

Ist von Nilson beschrieben worden.[1] Hier möchte ich nur einige Bestimmungen der Löslichkeit und des spez. Gewichts hinzufügen.

[1] Ofv. K. Vet.-Ak. Förh., Stockholm 1880, Nr. 6, S. 11.

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

a) Lufttrocken ($10H_2O$): 1.0769 g, spez. Gewicht 2.644, Molekularvolumen 299.

b) Über Schwefelsäure getrocknet: 1.0907 g, spez. Gew. 2.439, Molekularvolumen 309.

Löslichkeit des Oxalats in Ammoniumoxalat.

Bei einem nach den Vorschriften BRAUNER's[1] ausgeführten Versuch stellte sich heraus, dafs 1.2903 g krystallisiertes (= 1 g wasserfreies) Ammoniumoxalat, in 38.265 g Wasser gelöst, 0.02437 g Yb_2O_3 bei Zimmertemperatur in Lösung hielten. Die Löslichkeit ist also etwa zehnmal gröfser als bei dem Yttriumoxalat, wo der entsprechende Werth nach BRAUNER 0.002562 g (Y_2O_3) beträgt.

Löslichkeit in Normalschwefelsäure.

a) 100 ccm n-Schwefelsäure wurden mit überschüssigem Ytterbiumoxalat zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten verbrauchte die Lösung

1. 31.71 ccm einer Chamäleonlösung, Titer 0.007424 g Ammoniumoxalat pro ccm, entsprechend 0.3857 g $Yb_2.3C_2O_4$
2. 30.11 ccm derselben Lösung, entsprechend 0.3581 g „

Mittel: 0.3719 g $Yb_2.3C_2O_4$

b) 100 ccm n-Schwefelsäure verbrauchten nach wiederholtem Schütteln in der Kälte mit überschüssigem Ytterbiumoxalat 25.09 ccm derselben Permanganatlösung, entsprechend 0.3053 g $Yb_2.3C_2O_4$.

Es geht hieraus hervor, dafs auch in Schwefelsäure die Löslichkeit verhältnismäfsig beträchtlich ist, beispielsweise drei bis viermal gröfser als beim Gadoliniumoxalat und etwa doppelt gröfser als beim Yttriumoxalat.

Saures Ytterbiummalonat, $YbH.2C_3H_2O_4$.

Ytterbiumhydrat wird von überschüssiger Malonsäure zuerst gelöst, aber die Lösung scheidet bald das obige saure Salz in äufserst schwerlöslichen, feinen Nädelchen ab. Das Salz ist nach dem Abpressen zwischen Papier wasserfrei.

---

[1] Contr. to the ch. of Thorium, Trans. of the Ch. Soc. 1898, S. 951.

Analysen:

1. 0.1548 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1078 g CO_2, 0.0181 g H_2O und 0.0812 g Yb_2O_3.
2. 0.2616 g geprefste Substanz gaben 0.1355 g Yb_2O_3.

Berechnet für $YbH.2C_2H_2O_4$ in %:			Erhalten I	II:
Yb	173.1	45.78	46.06	45.49
C_6	72	19.04	18.99	—
H_5	5.05	1.33	1.30	—
O_8	128	33.85	—	—
	378.15	100.00		

Ytterbiumsuccinat, $Yb_2.3C_4H_4O_4 + 3H_2O$.

Bernsteinsäure erzeugt mit Lösungen von Ytterbiumacetat keinen Niederschlag in der Kälte. Wird die Lösung kurze Zeit gekocht, fällt das äufserst schwer lösliche Succinat körnig aus.

Analyse des im Exsikkator getrockneten Salzes:

0.3341 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2368 g CO_2, 0.0690 g H_2O und 0.1758 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb_2.3C_4H_4O_4+3H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb_2	346.2	46.26	46.20
C_{12}	144	19.24	19.33
H_{18}	18.18	2.43	2.30
O_{15}	240	32.07	—
	748.38	100.00	

Ytterbiumlaktat, $Yb.3C_3H_5O_3 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet).

Ytterbiumacetat wird nicht von Milchsäure in der Kälte getrübt; wird die Lösung erhitzt, so fällt obiges Salz gallertartig aus und kann zwischen Papier geprefst werden.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

1. 0.9128 g Substanz gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0175 g = 1.92 %. 0.6444 g des Rückstandes gaben 0.2684 g Yb_2O_3.
2. 0.2949 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2505 g CO_2, 0.1045 g H_2O und 0.1203 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3C_3H_5O_3+2H_2O$ in %:			Erhalten I	II:
Yb	173.1	36.34	35.88	35.82
C_9	108	22.68	—	23.17
H_{19}	19.19	4.03	—	3.94
O_{11}	176	36.95	—	—
	476.29	100.00		

Saures Ytterbiumtartrat.

1. $YbH.2C_4H_4O_6 + 12H_2O$.

Weinsäure giebt mit kalten Lösungen von Ytterbiumacetat einen flockigen Niederschlag, der durch Erwärmen mit überschüssiger Säure wieder in Lösung gebracht wird. Wird eine hierzu eben genügende Menge Weinsäure zugesetzt, so krystallisiert beim Erkalten das saure Tartrat in sehr schwer löslichen Nadeln. Eine geringe Quantität wurde aus Wasser umkrystallisiert und analysiert:

1. 0.9868 g des geprefsten Salzes gaben im Exsikkator 0.1366 g, bei 110° noch 0.1631 g Wasser ab. 0.6771 g des Rückstandes gaben 0.2777 g Yb_2O_3.
2. 0.3248 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0.1077 g Yb_2O_3.

Berechnet für $YbH.2C_4H_4O_6 + 7H_2O$ in %:		Erhalten I	II:
Yb	29.03	29.11	29.12

Ber. für $YbH.2C_4H_4O_6 + 12H_2O$ in %:		Erhalten:
$5H_2O$	13.13	13.84 (Gew.-Verl. über Schwefelsäure)

2. $YbH.2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure).

Nach längerem Aufbewahren zeigte ein nicht umkrystallisiertes Präparat diese Zusammensetzung.

Analyse:

0.7590 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5213 g CO_2, 0.1697 g H_2O und 0.2922 g Yb_2O_3.

Ber. für $YbH.2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ in %:			Erhalten:
Yb	173.1	34.19	33.81
C_8	96	18.96	18.73
H_{13}	13.13	2.59	2.50
O_4	224	44.26	—
	506.23	100.00	

Ein ähnliches saures Yttriumsalz ($3H_2O$) ist von CLEVE dargestellt worden.

Saures Ytterbiumcitrat.

1. $2YbC_6H_5O_7 + H_3C_6H_5O_7 + 12H_2O$.

Aus Ytterbiumhydroxyd und der zum Auflösen desselben eben genügenden Menge von Zitronensäure erhalten. Krystallisiert aus konzentrierten Lösungen in strahlig aggregierten kleinen Nadeln. Bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei.

Analysen:

1. 0.6277 g der geprefsten Substanz gaben im Exsikkator 0.1098, bei 110° noch 0.0057 g, also im Ganzen 0.1155 g Wasser ab, entsprechend 18.32 %. In der angeführten Formel sind $12 H_2O$ = 19.09 %.
2. 0.4492 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.1948 g Yb_2O_3.
3. 0.5122 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.2221 g Yb_2O_3.

Berechnet für $2 YbC_6H_5O_7 + H_3C_6H_5O_7$ in %:		Erhalten I	II:
Yb_2O_3	37.78	38.08	38.08

2. $2 YbC_6H_5O_7 + H_3C_6H_5O_7 + 15 H_2O$ entspricht dem Wassergehalt nach längerem Aufbewahren in feuchtgesättigter Atmosphäre.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.8907 g Substanz gaben bei 100° 0.1994 g Wasser ab, = 22.37 %. Für $15 H_2O$ wird nach der obigen Formel 22.77 % berechnet.

Ytterbiumbenzoat, $Yb.3C_7H_5O_2$.

Entsteht als körniger Niederschlag beim Zusammenbringen von Ytterbiumacetat- und Benzoësäurelösungen. In kochendem Wasser äufserst schwierig löslich. Das Salz ist wasserfrei und kann ohne Gewichtsverlust auf 130° erhitzt werden.

Analyse des umkrystallisierten Salzes:

0.2405 g Substanz gaben 0.0890 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3C_7H_5O_2$ in %:		Erhalten:
Yb	32.28	32.50

Ytterbiumpikrat, $Yb.3C_6H_2(NO_2)_3O + 8H_2O$.

Bildet lange, schön ausgebildete Säulen. Das Salz ist leicht löslich, verwittert langsam an der Luft und schmilzt bei ca. 80° im Krystallwasser. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es. Die Hälfte des Wassers entweicht über Schwefelsäure, die andere Hälfte bei 100°.

Analysen:

1. 0.2925 g des geprefsten Salzes gaben bei 100° 0.0434 g Wasser ab.
2. 0.3643 g des geprefsten Salzes gaben über Schwefelsäure 0.0274 g und bei 100° noch 0.0272 g Wasser ab.
3. 0.2714 g bei 100° getrocknetes Salz gaben nach Fällung mit Ammoniak 0.0611 g Yb_2O_3.

Berechnet für $Yb.3C_6H_2(NO_2)_3O + 8H_2O$ in %:				Erhalten I	II	III:
Yb	173.1	17.28		—	—	16.84
$3C_6H_2N_3O_7$	684.42	68.32		—	—	—
$4H_2O$	72.08	7.20	14.40	14.84	7.52	—
$4H_2O$	72.08	7.20			7.47	—
	1001.68	100.00				

Spez. Gewicht und Molekularvolumen.

0.3238 g Substanz, spez. Gewicht 1.95. Molekularvolumen 513.

IV. Elektrolytisches Leitungsvermögen.

Es werden unten die Resultate einiger Versuche mitgeteilt, das elektrolytische Leitungsvermögen, von Ytterbiumsalzlösungen event. die Wanderungsgeschwindigkeit des Ytterbiumions zu bestimmen.

Die Bestimmungen wurden nach der Methode von Kohlrausch ausgeführt, also das Leitungsvermögen von Salzlösungen verschiedener Konzentrationen mit Wheatstone's Brücke und Telephon ermittelt.

Zu den Versuchen diente ein umkrystallisiertes Sulfat, das aus möglichst reinem Material von dem Atomgewicht 173.1 bereitet worden war. Aus vier verschiedenen Ausgangspräparaten wurden Verdünnungsserien dargestellt (I—IV in der unterstehenden Tabelle) und jede der angeführten Zahlen giebt den Mittelwert mehrerer Einzelbestimmungen an. Alle Werte beziehen sich auf 18°. Zu den gröfsten Verdünnungen wurde in Platingefäfsen umdestilliertes Wasser mit einem Leitungsvermögen von höchstens $2.5 \cdot 10^{-6}$ benützt und die hier direkt ermittelten Werte sind für das Leitungsvermögen des Wassers korrigiert worden.

Es bedeuten: v das Volum in Litern, in welchen ein Grammäquivalent = 64.86179 krystallisiertes Ytterbiumsulfat enthalten ist. λ das äquivalente Leitvermögen bei 18°.

v	λ Ser. I	II	III	IV	Mittelwert	Diff.
3.33	20.9	20.9	20.7	20.4	20.7	14.6
6.67	—	24.7	—	—	24.7	
33.33	35.0	35.4	—	35.4	35.3	26.3
333.3	—	61.7	—	61.5	61.6	
666.7	—	74	—	—	74	36.4
3333	—	—	97	98.8	98	
16667	—	—	105	—	105	

Die Tabelle zeigt, dafs Ytterbiumsulfat in verdünnter Lösung zum Teil hydrolysiert ist. Zum gleichen Schlufs führten auch einige Versuche mit Lackmus, welches in konzentrierten Lösungen des Salzes rein violette Farbe zeigt, aber bei fortgesetzter Verdünnung derselben Lösungen mit reinem Wasser deutlich rötlich wird.

Leider ist das Leitvermögen des Yttriumsulfats meines Wissens nicht bestimmt worden und also ein über die relative Basizität der Yttrium- und Ytterbiumhydroxyde direkt entscheidender Vergleich ausgeschlossen. Was die Lanthan-[1] und Praseodymsalze[2] betrifft, liegen zwar einige Angaben vor, jedoch ebenfalls ohne einen direkten Vergleich zu gestatten, da die Versuchstemperatur für ersteres Salz + 25° betrug und für letzteres unerwähnt geblieben ist.

V. Zusammenfassung.

Bei allen im vorhergehenden beschriebenen Reaktionen hat sich das Ytterbium als ein rein dreiwertiges Element erwiesen. Es giebt mehrere, die dreiwertigen Metalle besonders auszeichnende Verbindungen. Beispielsweise sei an das Golddoppelchlorid, an das saure Selenit, an das Kaliumdoppelferrocyanür, an das Kaliumdoppelchromat, an das Perjodat $YbJO_5$ und an das basische Karbonat $R.OH:CO_3$ erinnert. Sogar in sauren Lösungen entstehen neutrale Ortosalze dreibasischer Säuren, wie z. B. der Phosphorsäure. Zu erwähnen ist schliefslich die Existenz organischer Salze vom Typus des sauren Selenits, also aus zwei Molekülen einer zweibasischen Säure durch Ersatz von drei Viertel des Ionenwasserstoffs mit Metall gebildetes saures Malonat und saures Tartrat.

Die nahe Verwandtschaft zum Yttrium kommt besonders bei dem Platocyanür zum Vorschein. Dieses Salz ist der entsprechenden Yttriumverbindung im Äufseren völlig ähnlich. Sein Wassergehalt wurde zwar etwas abweichend zu 18 Mol. befunden, während Yttrium- und Erbiumplatocyanür nach der Angabe Cleve's mit 21 Mol. Wasser krystallisieren. Es verdient jedoch näher geprüft zu werden, ob ein wirklicher Unterschied in dieser Hinsicht besteht. Es ist dies ziemlich unwahrscheinlich gemacht worden, nachdem Benedicks erwiesen hat, dafs Gadoliniumplatocyanür mit einem Wassergehalt von 18 Mol. das Aussehen und die Krystallform von Yttriumplatocyanür vereinigt.

---

[1] Muthmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 1829.

[2] Jones und Reese, *Am. Chem. Journ.* **20**, 606.

Ytterbium kann also mit Yttrium, Erbium, Gadolinium und vielleicht noch anderen, zur Zeit nicht rein dargestellten Metallen zu einer auf der Ähnlichkeit der Platocyanüre begründeten, natürlichen Gruppe zusammengestellt werden. Unter den genannten Metallen dürfte das Ytterbium, soweit wir jetzt beurteilen können, die nächste Verwandtschaft zum Erbium aufweisen, sowohl betreffs der Zusammensetzung mehrerer Salze, wie betreffs der relativ bedeutenden Löslichkeit des Sulfats.

Brauner[1] hat die Ansicht ausgesprochen, daſs die Löslichkeit der Oxalate seltener Erden in neutralem Ammoniumoxalat auf der Bildung komplexer Salze beruhe und dadurch für die relative Basizität der Erden maſsgebend sei, indem ein lösliches Doppeloxalat in so beträchtlicher Menge gebildet wird, je schwächer positiv die Erde ist.

Wenn dies zutreffend ist, so zählt Ytterbium zu den am wenigsten positiven der seltenen Erdmetalle und findet seinen Platz zwischen Thorium und Yttrium, weit hinter z. B. Praseodym.

Es scheint aber dann befremdend, daſs sowohl Gadolinium wie Ytterbium ein basisches Karbonat $R.OH:CO_3$ geben unter Verhältnissen, die beim Yttrium zur Bildung des neutralen Karbonats führen. In der Brauner'schen Kette kommt nämlich das zwischen Praseodym und Neodym eingereihte Gadolinium dem Yttrium und noch mehr dem Ytterbium weit voran, und ist also nach der bereits erwähnten Deutung dieser Thatsachen viel stärker positiv als diese letzteren Metalle.

Andererseits können Thatsachen angeführt werden, welche auf einen verhältnismäſsig schwach positiven Charakter beim Ytterbium hindeuten.

Zunächst kommt hier in Betracht die beim Erhitzen besonders leicht eintretende Zersetzung des Nitrats, worauf bekanntlich sich die Separationsmethode Marignac's gründet. Das Chloroplatinat hat ferner eine von dem bei anderen seltenen Erden gewöhnlichen Typus $RCl_3, PtCl_4 + nH_2O$ abweichende Zusammensetzung $2YbCl_3, PtCl_4 + nH_2O$, während die Yttriumverbindung in gerade entgegengesetzter Richtung abweicht. Schlieſslich seien erwähnt die Bildung von Oxysalzen, wie $(YbO)_2WO_4$, und die ziemlich groſse Indifferenz der Ytterbinerde gegenüber Säuren.

[1] Contr. to the Chem. of Thorium, Trans. of the ch. Soc. 1898, S. 972.

Stockholm, Hochschule, im Mai 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1902.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Baryumborate.

Von

Louis Cleveland Jones.[1]

Im Jahre 1888 beschrieben Morse und Burton "A method for the separation and determination of boric acid";[2] 1898 veröffentlichte ich selbst eine Abhandlung: "The action of carbon dioxide on soluble borates",[3] deren Resultate nicht überall mit denen von Morse und Burton übereinstimmten. Morse und Horn[4] haben nun neuerdings eine ziemlich ausgedehnte Mitteilung über „preliminary experiments" erscheinen lassen, deren Zweck es ist, die ursprünglichen analytischen Daten von Morse und Burton zu unterstützen.

Wegen der angekündigten weiteren Mitteilung über diese Versuche habe ich eine Zeitlang gewartet; nunmehr jedoch will ich, damit ein längeres Stillschweigen meinerseits nicht Mifsdeutungen unterliegt, auseinandersetzen, dafs die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Borsäure in Gegenwart von Baryumhydroxyd im festen Zustande oder in Lösung in der Weise verläuft, wie ich in meiner ursprünglichen Veröffentlichung beschrieben habe, und aufserdem werde ich zeigen, dafs die neueren Versuche von Morse und Horn bei richtiger Interpretation durchaus geeignet sind, meine Ansicht zu unterstützen.

Die Streitfrage bezieht sich auf die Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure auf eine Lösung, die neben Borsäure noch überschüssiges Baryumhydroxyd enthält, und zwar kommt es darauf an zu entschei-

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J Koppel.

[2] *Am. Chem. Journ.* (März 1888) **10**, 154—158.

[3] *Am. Journ. Sci. (Sill.)* (Juni 1898) 5, 442—446. — *Z. anorg. Chem.* 18, 66.

[4] *Am. Chem. Journ.* (August 1900) **24**.

den: welcher Bruchteil des Gesamtbaryums in Karbonat verwandelt wird und wie viel von letzterem — falls dies überhaupt eintritt — beim Erhitzen und Glühen wieder in Borat verwandelt wird. Mit anderen Worten: kann Borsäure, nachdem sie einmal abgeschieden ist, nach der von MORSE und BURTON empfohlenen Methode in eine gut definierte, zur Wägung geeignete Form übergeführt werden (l. c.). Trotz des Titels der Mitteilung von MORSE und BURTON brachten MORSE und HORN nunmehr die Abscheidung der Borsäure "as the most and in fact the only, important feature of their contribution".

Im folgenden ist die vollständige Beschreibung des Teiles des Verfahrens angeführt, welches MORSE und BURTON ursprünglich für die Bestimmung der Borsäure vorgeschlagen haben: "The quantity of the dilute barium hydroxide solution" (about 25^{cc}) "which is equivalent to 25^{cc} of the standard sulphuric acid" ($N/10$) "is run into the flask, and the apparatus attached to a filter-pump". Dies geschieht als Vorbereitung für die Aufnahme der alkoholischen Borsäurelösung — etwas über 75 ccm. *"Finally, the excess of the barium hydroxide is precipitated by passing into it a current of carbon dioxide: the contents of the flask are transferred to a platium dish, evaporated to dryness, and heated to a constant weight over a triple burner."*[1]

In meiner ursprünglichen Mitteilung machte ich die folgenden Feststellungen: 1. Dafs Baryummetaborat von gasförmigem Kohlendioxyd zersetzt werden kann; 2. dafs die so „freigemachte" Borsäure durch Verflüchtigung zu Verlusten Veranlassung geben kann und 3. dafs Baryummetaborat und das Karbonat bei hohen Temperaturen unter Abgabe von Kohlensäure auf einander einwirken können. Diese Thatsachen schliefsen die Anwendung der MORSE-BURTON'schen Methode für die Bestimmung der Borsäure aus. Die neueren Versuche von MORSE und HORN bestätigen nicht nur die angeführten Feststellungen, sondern sie enthüllen auch einen weiteren Einwand gegen das betreffende Verfahren, nämlich die Schwierigkeit der Entwässerung des Baryummetaborats, welches nach den ursprünglichen Angaben von MORSE und BURTON im Gemisch mit Baryumkarbonat "being neither markedly hygroscopic nor capable of absorbing carbon dioxide" „can be brought to a constant weight more readily than one containing oxide of calcium or magnesium".

[1] Die Kursivschrift rührt hier, wie bei den anderen Citaten, von mir her. L. C. J.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Baryumborate.

Von

Louis Cleveland Jones.[1]

Im Jahre 1888 beschrieben Morse und Burton "A method for the separation and determination of boric acid";[2] 1898 veröffentlichte ich selbst eine Abhandlung: "The action of carbon dioxide on soluble borates",[3] deren Resultate nicht überall mit denen von Morse und Burton übereinstimmten. Morse und Horn[4] haben nun neuerdings eine ziemlich ausgedehnte Mitteilung über „preliminary experiments" erscheinen lassen, deren Zweck es ist, die ursprünglichen analytischen Daten von Morse und Burton zu unterstützen.

Wegen der angekündigten weiteren Mitteilung über diese Versuche habe ich eine Zeitlang gewartet; nunmehr jedoch will ich, damit ein längeres Stillschweigen meinerseits nicht Mifsdeutungen unterliegt, auseinandersetzen, dafs die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Borsäure in Gegenwart von Baryumhydroxyd im festen Zustande oder in Lösung in der Weise verläuft, wie ich in meiner ursprünglichen Veröffentlichung beschrieben habe, und aufserdem werde ich zeigen, dafs die neueren Versuche von Morse und Horn bei richtiger Interpretation durchaus geeignet sind, meine Ansicht zu unterstützen.

Die Streitfrage bezieht sich auf die Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure auf eine Lösung, die neben Borsäure noch überschüssiges Baryumhydroxyd enthält, und zwar kommt es darauf an zu entschei-

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J Koppel.

[2] *Am. Chem. Journ.* (März 1888) **10**, 154—158.

[3] *Am. Journ. Sci. (Sill.)* (Juni 1898) 5, 442—446. — *Z. anorg. Chem.* 18, 66.

[4] *Am. Chem. Journ.* (August 1900) **24**.

den: welcher Bruchteil des Gesamtbaryums in Karbonat verwandelt wird und wie viel von letzterem — falls dies überhaupt eintritt — beim Erhitzen und Glühen wieder in Borat verwandelt wird. Mit anderen Worten: kann Borsäure, nachdem sie einmal abgeschieden ist, nach der von MORSE und BURTON empfohlenen Methode in eine gut definierte, zur Wägung geeignete Form übergeführt werden (l. c.). Trotz des Titels der Mitteilung von MORSE und BURTON brachten MORSE und HORN nunmehr die Abscheidung der Borsäure "as the most and in fact the only, important feature of their contribution".

Im folgenden ist die vollständige Beschreibung des Teiles des Verfahrens angeführt, welches MORSE und BURTON ursprünglich für die Bestimmung der Borsäure vorgeschlagen haben: "The quantity of the dilute barium hydroxide solution" (about 25^{cc}) "which is equivalent to 25^{cc} of the standard sulphuric acid" ($N/10$) "is run into the flask, and the apparatus attached to a filter-pump". Dies geschieht als Vorbereitung für die Aufnahme der alkoholischen Borsäurelösung — etwas über 75 ccm. *"Finally, the excess of the barium hydroxide is precipitated by passing into it a current of carbon dioxide: the contents of the flask are transferred to a platium dish, evaporated to dryness, and heated to a constant weight over a triple burner."*[1]

In meiner ursprünglichen Mitteilung machte ich die folgenden Feststellungen: 1. Dafs Baryummetaborat von gasförmigem Kohlendioxyd zersetzt werden kann; 2. dafs die so „freigemachte" Borsäure durch Verflüchtigung zu Verlusten Veranlassung geben kann und 3. dafs Baryummetaborat und das Karbonat bei hohen Temperaturen unter Abgabe von Kohlensäure auf einander einwirken können. Diese Thatsachen schliefsen die Anwendung der MORSE-BURTON'schen Methode für die Bestimmung der Borsäure aus. Die neueren Versuche von MORSE und HORN bestätigen nicht nur die angeführten Feststellungen, sondern sie enthüllen auch einen weiteren Einwand gegen das betreffende Verfahren, nämlich die Schwierigkeit der Entwässerung des Baryummetaborats, welches nach den ursprünglichen Angaben von MORSE und BURTON im Gemisch mit Baryumkarbonat "being neither markedly hygroscopic nor capable of absorbing carbon dioxide" „can be brought to a constant weight more readily than one containing oxide of calcium or magnesium".

---

[1] Die Kursivschrift rührt hier, wie bei den anderen Citaten, von mir her.
L. C. J.

Die Zersetzung des Baryummetaborats. Durch meine früheren Versuche ist festgestellt worden, dafs Baryummetaborat durch gasförmige Kohlensäure in wässeriger Lösung zersetzt werden kann; auch aus MORSE und HORN's Versuchen geht dies hervor. Die letzteren Autoren halten aber daran fest, dafs in alkoholischen Lösungen — von 78 % — die Borsäure nur in Form von Baryummetaborat vorhanden ist und dafs dieses, entsprechend seiner Unlöslichkeit nicht angegriffen wird. Um dies direkt zu prüfen, wurde in äquivalente Mengen Baryumhydroxyd und Borsäure in 78 %iger alkoholischer Lösung Kohlensäure eingeleitet. Im Niederschlage war reichlich Kohlensäure vorhanden; das Metaborat war also zersetzt worden. Um den Grad dieser Zersetzung quantitativ zu bestimmen, wurde in einem anderen ähnlichen Niederschlage die Menge der vorhandenen Kohlensäure festgestellt. In einem Gemisch, dafs 73 % Alkohol enthielt, wurde Baryumhydroxyd und ein Überschufs von Borsäure in der Kälte drei Stunden lang mit Kohlensäure behandelt. Im abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlage ergab die Bestimmung der Kohlensäure die folgenden Resultate:

Angewandt: 0.7883 g $Ba(OH)_2$ und 0.3576 g B_2O_3. — Überschufs an B_2O_3 = 0.0357 g. Gefundene CO_2 = 0.2042 g. Das gesamte Baryum bindet 0.2024 g CO_2. Offenbar wird das Baryummetaborat in Alkohol vollständig durch Kohlendioxyd zersetzt und die Borsäure freigemacht.

In ähnlicher Weise wurde ein anderer Versuch ausgeführt, bei dem jedoch äquivalente Mengen von Baryumhydroxyd und Borsäure verwendet wurden, während die Behandlung mit Kohlensäure nach dreifsig Minuten unterbrochen wurde. Nach dem Abstellen des Gasstromes wurde die Flüssigkeit drei Minuten gekocht, um jeden Überschufs an Kohlendioxyd zu entfernen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 150 ccm heifsem Wasser gewaschen; die Kohlensäurebestimmungen darin ergaben die folgenden Resultate:

Angewandt: 0.4379 g $Ba(OH)_2$ und 0.1788 g B_2O_3 in Alkohol von 76 %. Gefunden: 0.1135 g CO_2; dem Gasamtbaryum entsprechen 0.1124 g Kohlensäure.

Beim Verdampfen des zugehörigen Filtrats auf ein geringes Volumen krystallisierten reichliche Borsäuremengen aus der Lösung aus. Unter diesen Versuchsbedingungen also, die durchaus den Vorschriften von MORSE und BURTON entsprechen, wird offenbar das Baryummetaborat völlig in Karbonat verwandelt und die Borsäure

frei gemacht und diese Reaktion erleidet auch keine Änderungen in alkoholischer Lösung.

Man könnte zu der Annahme geneigt sein, daſs in einer verdampfenden Lösung von Baryumkarbonat und Borsäure mit 78 % Alkohol nach der Verflüchtigung des letzteren und bei stärkerer Konzentration die Reaktion in umgekehrter Richtung verläuft. In der That geben Morse und Horn diese Erklärung (S. 110). — Zur Prüfung dieser Hypothese wurden äquivalente Mengen von Baryumhydroxyd und Borsäure in Alkohol zwei Stunden lang mit Kohlendioxyd behandelt, worauf das Gemisch zur Trockne gedampft und im Rückstand die Kohlensäure bestimmt wurde. Hierbei ergaben sich die folgenden Werte:

Angewandt: 0.4554 g $Ba(OH)_2$ und 0.1860 g B_2O_3 in 82 %igem Alkohol. Gefunden: 0.1018 g CO_2, während das Gesamtbaryum 0.1169 g Kohlendioxyd bindet. Hieraus geht hervor, daſs auch in stark alkoholischer Lösung — die irrtümlicherweise verwendet wurde — ungefähr 90 % des Metaborats in Karbonat verwandelt werden und nach dem Verdampfen als solches zurückbleiben.

Um auch in anderer Weise das Vorhandensein von Borsäure nach der von Morse und Burton angegebenen Behandlungsweise zu zeigen, habe ich die Flammenreaktion mit Methylalkohol benutzt. Äquivalente Mengen[1] von Baryumhydroxyd und Borsäure wurden zur Trockne verdampft und mit Methylalkohol versetzt; nach dem Anzünden des letzteren wurde nicht das geringste Anzeichen für die Gegenwart freier Borsäure beobachtet. Als dann aber das gleiche Gemisch in alkoholischer Lösung mit Kohlensäure behandelt und Äthylalkohol und Wasser durch Verdampfen entfernt wurden, zeigte sich die Gegenwart von Borsäure nach dem Zusatz von Methylalkohol deutlich dadurch, daſs letzterer mit grüner Flamme brannte.

Da beim Abdampfen die freie Borsäure Baryumkarbonat nicht zersetzt, so erhebt sich die Frage, bei welcher Temperatur diese Zersetzung beginnt. Die folgenden Versuche bringen hierüber einige Aufklärung: Fein verteilte wasserfreie Borsäure (0.1925 g) und Baryumkarbonat (0.5177 g) wurden in einem Platintiegel gemischt und blieben dann — mit Wasser befeuchtet — sechzig Stunden

[1] Mit dem Ausdruck „äquivalent“ bezeichne ich diejenigen Mengen der beiden Substanzen, die sich zu „Metaborat“, dem wichtigsten der in Betracht kommenden Körper vereinigen.

stehen. Der Tiegelinhalt wurde sodann auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht und im Luftbade dreifsig Minuten lang auf 350° C. erhitzt. Das im Gemisch zurückgebliebene Kohlendioxyd wurde bestimmt; es waren 0.0844 g. In dem angewandten Baryumkarbonat waren 0.1154 g CO_2 vorhanden gewesen. es waren demnach 0.0310 g CO_2 durch B_2O_3 ausgetrieben worden. Die — unter Bildung von $Ba_2O.B_2O_3$ — ersetzbare Menge von CO_2 betrug 0.1210; demnach blieben bei 350° C. noch 74.38 % der vorhandenen — falls nicht verflüchtigten — Borsäure im freien Zustande zurück.

Aus den beschriebenen Versuchen geht klar hervor, dafs Kohlensäure das Baryummetaborat sowohl in wässeriger, wie in alkoholischer Lösung zersetzt und dafs wenigstens ein Teil der frei gemachten Borsäure nicht nur beim Eindampfen zur Trockne, sondern auch nach dem Erhitzen auf hohe Temperatur in diesem Zustande zurückbleibt.

Verlust von Borsäure durch Verflüchtigung. — Es ist kaum verständlich, dafs ein Gemisch von Borsäure und Baryumkarbonat in Wasser nicht beim Eindampfen eine beträchtliche Menge von Borsäure verlieren sollte. Morse und Horn haben beim Behandeln eines wässerigen Gemisches von Baryumhydroxyd und Borsäure mit Kohlendioxyd nach dem Abdampfen einen merklichen Borsäureverlust konstatieren können. Bei diesem Versuch war der Kohlensäurestrom abgestellt worden bald nach der Entfärbung der durch Phenolphtaleïn rot gefärbten alkalischen Flüssigkeit. Der von den genannten Autoren gefundene Verlust schwankt zwischen 0.0001 und 0.00016 g; in einem Falle betrug er genau 0.00012 g auf 0.0633 g vorhandene Borsäure:

$$\left(\frac{0.00636 + 0.02538}{2} \times 13.77\right) - 3.448 = 0.0633 \text{ g.}$$

Die Gewichtsabnahme sollte in Alkoholgegenwart noch merklicher sein, obwohl Morse und Horn nur 0.0040 g B_2O_3 [$^1/_{14200} \times 50 = 0.0040$] auffanden und dies nur, wenn die Alkoholkonzentration über 92 % stieg. Mengen unter 1 Teil in 14200 Teilen konnten sie nicht nachweisen.

Die thatsächlich beim Abdampfen solcher Gemische zur Trockne verflüchtigte Borsäuremenge ist natürlicherweise klein, doch merkbar. Aufserdem erfolgt bei den von Morse und Burton angegebenen

Versuchsbedingungen der gröfsere Verlust an Borsäure ohne Zweifel beim Entweichen des Verbindungswassers zwischen 100° C. und der Temperatur, bei welcher die Borsäure vollständig die äquivalente Menge Kohlensäure im Baryumkarbonat ersetzt. Diese Temperatur liegt, wie ich durch den Versuch nachwies, wenigstens oberhalb 350°. Andererseits habe ich in meiner ursprünglichen Abhandlung nachgewiesen, dafs es unter extremen Bedingungen — bei Anwendung von Methylalkohol und unter Durchleiten eines kontinuierlichen Kohlensäurestromes — möglich ist, die gesamte Borsäure aus einem Gemisch von Baryumhydroxyd und Baryummetaborat zu verflüchtigen.

Die Reaktion zwischen Karbonaten und Boraten des Baryums bei hohen Temperaturen. — Ich habe gezeigt, dafs bei der von MORSE und BURTON vorgeschlagenen Behandlungsweise Gemische aus Baryumkarbonat und Baryummetaborat oder aus Baryumkarbonat, Baryummetaborat und Borsäure oder endlich aus Baryumkarbonat und freier Borsäure resultieren können. Von diesen Verbindungen halten Baryummetaborat und Borsäure auch beträchtlich oberhalb 100° Wasser zurück. MORSE und BURTON nahmen an, dafs sie nach dem Eindampfen lediglich ein Gemisch aus Baryumkarbonat und Baryummetaborat hätten. MORSE und HORN erklären dies folgendermafsen: "It may be urged that even if MORSE and BURTON had the metaborate in insoluble condition, and it had been sensibly attacked during the treatment with carbon dioxide, nevertheless, in the subsequent attempt to heat the dried residue to constant weight, the metaborate must have attacked the carbonate. It has *since* then come to light that *some caution* must be exercised in this part of the manipulation. In the original description of the method, it was simply stated that the residue was heated to constant weight over a triple burner. The practice then, and on the few occasions when the process has since been used, was to hold the burner in the hand and rapidly play the flame over the platinum dish in order to secure as uniform a temperature of the contents as possible. The object in using a triple burner was not to obtain a *very high temperature*, which is not necessary, but, rather, to employ a flame large enough to keep the whole dish hot. No difficulty was experienced, when the heating was conducted in this manner, in *quickly* obtaining *constant and correct weights*. Nevertheless, it must be admitted, the authors of the method did not at

that time suppose that the temperature at which the meta salt will attack the carbonate is so low as it has since been found to be. The temperatures employed by JONES were evidently *far* above those to which MORSE and BURTON heated their mixtures of metaborate and carbonate."

Die Anwendung eines Dreibrenners zur Erzielung einer gleichförmigen und mäfsigen Erhitzung ist ungewöhnlich. In der That benutzen MORSE und HORN ihn in ihrem Versuch 14 für einen durchaus anderen Zweck, nämlich, um eine Temperatur zu erhalten, bei welcher sich die vorhandene Karbonat- und Boratmischung zersetzt. Dafs die bei meinen ursprünglichen Versuchen benutzte Temperatur nicht "*far* above those" von MORSE und BURTON lag, ergiebt sich am besten aus den Worten von MORSE und HORN "At a *full red heat* the meta salt attacks the carbonate with expulsion of carbon dioxide" (Seite 130).

"The temperature at which a mixture of the metaborate and the carbonate of barium is stable and which is still sufficiently high to insure the dehydration of the former, *appears* to be *just* under a red heat" (Seite 130).

MORSE und HORN bringen keinerlei Beweis dafür bei, dafs das Metasalz alles Wasser unterhalb Rotglut variiert. In der That sprechen ihre Versuche für das Gegenteil. "The experiment of heating the material, after treatment with carbon dioxide, until the weight fell below that calculated for a mixture of metaborate and carbonate, and then of exposing it in the air until the weight became very nearly constant, and finally, of removing the slight excess of weight by placing the material over calcium chloride or sulphuric acid, was many times repeated and always with a satisfactory degree of success except in two cases. In these it was *suspected* that, *while some portions of the material had been heated high enough to decompose the carbonate, other portions had not reached the temperature required for the complete dehydration of the metaborate;* for it was observed that the weights gained in the air on these occasions far exceeded the calculated deficits." Die Temperaturen, bei denen Zersetzung des Karbonats und Entwässerung des Metaborats stattfinden, können offenbar nicht weit von einander liegen, wenn beide Reaktionen in demselben Tiegel vor sich gehen.

Ich führe weiterhin an (S. 133): "In general, it was found difficult, by heating in our bath, to bring the too great initial weight of the material down to that calculated for a mixture of metaborate

and carbonate, though in one case (No. XXX) this was accomplished by heating in the bath for three hours over three burners. The temperature on this occasion, however, rose so high that the thermometer was removed." Das benutzte Thermometer zeigte Temperaturen bis 550° an.

Für die beschriebenen Versuchsbedingungen kann nur auf den folgenden beiden Wegen Rechenschaft gegeben werden: 1. Das Metaborat ist durch das Kohlendioxyd zersetzt worden, obgleich die Behandlung mit diesem fünf Minuten nach Verschwinden der Alkalinität gegen Phenolphtaleïn eingestellt wurde — und das Baryumkarbonat ist bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt worden; oder 2. das Metaborat enthält noch Wasser.

Beide Erklärungen zusammen kommen zweifellos der Wahrheit am nächsten. MORSE und HORN jedoch scheinen die letztere vorzuziehen (S. 134): "This," sagen sie (d. h. das Verhalten des geglühten Gemisches bei Versuch 30), "led us to *suspect* that the temperature at which complete dehydration occurs and that at which the metaborate begins to attack the carbonate cannot be very *far* apart."

Die Versuche von MORSE und HORN, die angestellt wurden, um zu zeigen, wie diese Gemische "quickly" zu "constant and correct weights" gebracht werden können, sind von Interesse, aber nicht zwingend. Sie schlugen vor (S. 119) "to determine also the effect of exposing these mixtures, after heating, in an atmosphere containing carbon dioxide" mit der Absicht, zu finden "the temperature at which it was presumed a mixture of the metaborate and the carbonate of barium is stable, or rather the temperature at which it becomes stable."

Alle diese Versuche und auch jene, bei denen die Gemische der Luft ausgesetzt und im Exsikkator getrocknet wurden, beweisen nichts; in der That ziehen MORSE und HORN nur diese Folgerungen (S. 134) "From this it appears probable that the more basic borate which is formed at high temperatures, is decomposed at ordinary temperatures by the carbon dioxide of the air and reconverted into the borate and carbonate. A similar absorption of carbon dioxide takes place when material whose weight has been reduced below the normal amount, is reheated in the bath at temperatures under 500° C. From this it is *inferred* that normal weights could be *quickly* obtained by first heating to a high temperature and then at a lower one, but we have not yet tried the experiment."

Diese schliefslich erhaltenen zufriedenstellenden Gewichte, die

bisweilen gewonnen wurden, sind vielleicht der Gegenwart von überschüssigem Dioxyd oder Wasser oder von beiden zuzuschreiben, indem sie die beim Verdampfen oder beim Entweichen des Krystallwassers sich verflüchtigende Borsäure dem Gewichte nach ersetzen. Dafs MORSE und HORN bei diesen Versuchen im Anfange des Verdampfens in ihren Gemischen freie Borsäure — oder, wenn dies vorgezogen wird, ein saures Borat — hatten, sowie dafs ein entsprechender Zuwachs an Karbonat vorhanden war, ist sicher, weil bei allen Versuchen, deren Resultate angegeben sind, Kohlendioxyd eingeleitet wurde, und zwar entweder 15 Minuten lang, oder — bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator — noch fünf Minuten nach dem Verschwinden der alkalischen Reaktion.

In meiner ursprünglichen Abhandlung schlug ich die Anwendung von Phenolphtaleïn vor, um einen zu grofsen Überschufs von Kohlendioxyd und eine entsprechende Zersetzung des Metaborats zu vermeiden.

In einem neueren Versuch habe ich die Einwirkung des Metaborats in alkoholischer Lösung auf diesen Indikator studiert, wobei ich fand, dafs genau äquivalente Mengen von Baryumhydroxyd und Borsäure in 78%igem Alkohol eine entschieden alkalische Reaktion geben, welche erst verschwindet, wenn man 36% Borsäure im Überschufs zusetzt. Es ist deswegen klar, dafs der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns nicht dann erfolgt, wenn der Überschufs des Baryumhydroxyds in Karbonat stattgefunden hat, sondern erheblich später. MORSE und HORN arbeiteten demnach mit Baryumkarbonat und einem sauren Borat und vielfach sicherlich auch mit Baryumkarbonat und freier Borsäure.

Wenn zufälligerweise — und ich sehe keinen Weg, wie es anders geschehen könnte — die Einwirkung des Kohlendioxyds gerade dann unterbrochen wird, wenn das überschüssige Baryumhydroxyd in Karbonat verwandelt ist, so ist auch dann noch nichts gewonnen; denn MORSE und HORN's Versuche zeigen — wenn überhaupt etwas —, dafs auch diese Salze sich nicht mit Sicherheit zur Wägung bringen lassen.

Diese Versuche lassen nichts anderes mehr zu thun übrig als den Nachweis, dafs es unmöglich ist, die nach den Vorschriften von MORSE und BURTON erhaltenen Gemische zur Wägung zu bringen. Die Möglichkeit einer anderen Schlufsfolgerung bei der versprochenen Fortsetzung dieser Studien von MORSE und HORN scheint mir ausgeschlossen.

Zum Schlusse fasse ich meine Ansichten nochmals zusammen: 1. Kohlendioxyd zersetzt Baryummetaborat sowohl in wässeriger als in alkoholischer Lösung. 2. Die frei gemachte Borsäure kann zum Teil beim Verdampfen zur Trockne, besonders aber vor Erreichung der Temperatur sich verflüchtigen, bei welcher sie sich — unter Verdrängung des Kohlendioxyds — mit dem Baryum vollständig vereinigt. 3. Ein Gemisch von Baryumkarbonat und wasserhaltiger Borsäure, oder von Baryumkarbonat, wasserhaltigem Metaborat und Borsäure oder endlich von Baryumkarbonat und wasserhaltigem Metaborat kann nicht mit Sicherheit in einen zur Wägung geeigneten Zustand gebracht werden.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1902.

Die Fällung des Ammoniumvanadates durch Ammoniumchlorid.

Von

F. A. Gooch und R. D. Gilbert.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Berzelius hat zuerst gezeigt, daſs bei der Behandlung einer konzentrierten Vanadatlösung mit einer gesättigten Lösung von Ammonchlorid weiſses unlösliches Ammoniummetavanadat abgeschieden wird; er benutzte dies Verhalten auch für die Analyse.[2] von Hauer[3] modifizierte Berzelius' Methode in der Weise, daſs er in die möglichst konzentrierte Vanadatlösung bis zur Sättigung festes Ammoniumchlorid eintrug, das Gemisch eine Zeit lang stehen lieſs, sodann mit viel starkem Alkohol behandelte und hierauf den Niederschlag abfiltrierte. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, bis zur vollständigen Verflüchtigung des vorhandenen Ammoniumchlorids im geschlossenen Platintiegel erhitzt und schlieſslich mit Ammonnitrat geglüht. Roscoe[4] konnte nach diesem Verfahren keine exakten Resultate erhalten, einmal wegen der Löslichkeit des Ammoniumvanadats in dem alkoholischen Gemisch und andererseits wegen der Gefahr eines mechanischen Verlustes während des Glühens. Auch Holverscheit[5] beobachtete bei der Prüfung von von Hauer's Methode Vanadinverluste, die auf die Löslichkeit des Ammoniumvanadats in der alkoholischen Flüssigkeit zurückzuführen waren, da er im Filtrat mit Ammonsulfid oder Wasserstoffsuperoxyd stets Vanadin nachweisen konnte. Bei sechs Bestimmungen fand Holverscheit im Mittel einen Verlust von 0.0015 g V_2O_5.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Ann. Phys.* **98** (1831), 54.

[3] *Journ. prakt. Chem.* **69**, 388.

[4] *Ann. Chem.* Suppl. 8, 101.

[5] Inaugural-Diss., Berlin 1890, S. 11 ff.

Eine weitere Modifikation des Berzelius'schen Verfahrens wurde von Ditte[1] vorgeschlagen, welcher fand, dafs die Ausfällung des Ammoniumvanadats durch Ammonchlorid quantitativ ist, wenn man die zu fällende Lösung durch Kochen mit Ammoniak entfärbt. Ditte erklärte die oben erwähnten Vanadinverluste durch Verflüchtigung des Vanadins beim Glühen mit Ammonchlorid; er war deswegen bemüht, diesen Fehler zu vermeiden, indem er dafür sorgte, dafs beim Glühen des Metavanadats Ammonchlorid nicht mehr vorhanden war. Zu diesem Zwecke wurde die durch Kochen mit Ammoniak entfärbte Flüssigkeit auf 30—40° abgekühlt, fast mit Ammonchlorid gesättigt und schliefslich mit ihrem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol versetzt. Der ausgefällte Niederschlag wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis er frei von Ammonchlorid war, getrocknet und geglüht; vor dem letzten Glühen wurde noch der verkohlte Rückstand mit Salpetersäure behandelt. — Holverscheit, der Ditte's Methode einer Kritik unterwarf, zeigte nun, dafs die beim Glühen auftretenden Vanadinverluste durch mechanische Ursachen und nicht durch Verflüchtigung veranlafst werden; sie sind beim sorgfältigen Arbeiten zu vermeiden. Zweitens zeigte er, dafs bei sieben seiner Versuche der mittlere Verlust 0.0029 g V_2O_5 betrug, einerlei ob mit 0.1398 g oder mit 0.2796 g V_2O_5 gearbeitet wurde. Holverscheit verwarf sowohl von Hauer's als Ditte's Methode, weil sie wegen der Löslichkeit des Ammonmetavanadats ungenau sind.

Im Jahre 1883[2] — noch bevor Ditte sein Verfahren angegeben hatte — benutzte Wolcott Gibbs bei der Bestimmung der Vanadinsäure in den Vanadinmolybdaten (bisweilen auch bei den Vanadinwolframaten) eine andere wesentlich einfachere Modifikation der Berzelius'schen Methode. Gibbs' Verfahren bestand darin, dafs er das Doppelvanadat mit Ammoniak kochte, um das komplexe Salz in ein Gemisch von Vanadat und Molybdat zu verwandeln, sodann einen grofsen Überschufs gesättigter Ammonchloridlösung hinzufügte, die mit Ammoniak alkalisch gemachte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eindampfte und den Niederschlag von Metavanadat nach 24stündigem Stehen über Asbest im Filtertiegel absaugte. Der Filterinhalt wurde mit einer kalt gesättigten Ammonchloridlösung gewaschen, sodann geglüht und der Rückstand von V_2O_5 auf dem

---

[1] *Compt. rend.* **104**, 982.

[2] *Proc. Amer. Acad.* **10**, 242. 249; *Am. Chem. Journ.* **5**, 371. 378.

Asbest gewogen oder aber er wurde mit heifsem Wasser gelöst, zu V_2O_4 reduziert und dieses mit Permanganat titriert. — Diese Methode wurde von ROSENHEIM[1] besprochen, der auch die Resultate einiger Versuche mitteilt, welche jedoch nach seiner eigenen Beschreibung nicht vollständig unter den von GIBBS angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführt sind. Zunächst erwähnt ROSENHEIM nichts von einer Konzentration des Gemisches auf ein relativ kleines Volumen nach dem Zusatz von viel überschüssiger gesättigter Ammonchloridlösung; sodann wusch GIBBS zum Schlufs nicht mit verdünntem Alkohol aus, wie es ROSENHEIM that, sondern mit einer kalt gesättigten Lösung von Ammonchlorid. Diese Abänderungen der GIBBS'schen Versuchsbedingungen in wesentlichen Punkten lassen ROSENHEIM's Schlufsfolgerung unzulässig erscheinen, dafs bei der Fällung von Vanadinsäure durch Ammonchlorid „kleine Mengen, wie schon ROSCOE hervorhob, in Lösung bleiben". ROSENHEIM's Ansichten über diese Methode wurden wiederholt von MILCH,[2] LIEBERT[3] und EULER.[4]

Aus diesen Gründen erschien es uns angebracht, von neuem die Frage zu prüfen, ob die Fällung des Ammoniummetavanadats durch Ammoniumchlorid so quantitativ erfolgt, dafs man dieses Verfahren als eine gute Abscheidungsmethode der Vanadinsäure aus ihren Salzlösungen betrachten kann, oder nicht.

Das bei unseren Versuchen verwendete Ammoniumvanadat wurde nach dem jodometrischen Verfahren von HOLVERSCHEIT[5] untersucht; es enthielt 76.14 % V_2O_5.

Das benutzte Ammoniumchlorid war rein und frei von Eisen; es wurde in der Weise geprüft, dafs eine Lösung desselben zum Kochen erhitzt, sodann mit Bromwasser und einem geringen Überschufs von Ammoniak versetzt und hierauf filtriert wurde; auf dem Filter verblieb keinerlei Rückstand.

Bei jedem Versuch wurde eine gewogene Menge Ammoniumvanadat in ein kleines Becherglas gebracht und mit 25 ccm Wasser und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eingetreten war; zur Lösung wurden 25 ccm einer kalt gesättigten Ammonchloridlösung und einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt.

---

[1] Inaugural-Diss., Berlin 1888.
[2] Inaugural-Diss., Berlin 1887.
[3] Inaugural-Diss., Halle 1891.
[4] Inaugural-Diss., Berlin 1895.
[5] Inaugural-Diss. 1890, S. 49.

Das Gemisch blieb auf dem Wasserbade stehen und von Zeit zu Zeit wurde es mit Ammoniak versetzt, damit normales (farbloses) Metavanadat in Lösung bliebe; nachdem die Lösung auf etwa 25 ccm eingeengt war, wurde sie abgekühlt. Hierbei krystallisierte etwas Ammonchlorid aus; doch war seine Menge nur gering, wenn eine passende Menge desselben vorher angewendet worden war. Wenn zu viel Ammonchlorid auskrystallisierte, so wurde die Hauptmenge wieder durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumhydroxyd in Lösung gebracht. Das Gemisch blieb 24 Stunden stehen, um ein vollständiges Auskrystallisieren des Ammoniummetavanadats sicher zu stellen; sodann wurde der Niederschlag über Asbest im Filtertiegel abfiltriert und mit einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid ausgewaschen. Zum Vertreiben des Ammoniumchlorids ohne mechanischen Verlust von V_2O_5 wurde Tiegel nebst Niederschlag zunächst sehr mäfsig erhitzt; schliefslich wurde der Tiegel bei Rotglut bis zum Schmelzen des Vanadinpentoxyds geglüht. Beim Beginn der Versuche zeigten sich gelegentlich Schwierigkeiten, die an den Wänden des Becherglases festsitzenden Krystalle von Ammoniummetavanadat zu entfernen; diese Schwierigkeiten liefsen sich jedoch später dadurch vermeiden, dafs wir auf den Wänden des Glases vor der Benutzung eine sehr dünne Paraffinschicht erzeugten, indem wir das Glas mit einer verdünnten Lösung von Paraffin in Naphta (0.5 g Paraffin in 300 ccm Naphta) ausspülten und das Lösungsmittel verdunsten liefsen. Die Krystalle von Metavanadat, die sich an diese so präparierten Glasflächen ansetzen, lassen sich mit einer Gummifahne leicht entfernen.

In Tabelle I sind die Resultate von sechs Versuchen zusammengestellt, die nach einigen vorläufigen Studien ausgeführt wurden. Die Filtrate und Waschwässer säuerten wir in einigen Fällen mit Salzsäure an und prüften sie mit Wasserstoffsuperoxyd; doch war die Gegenwart von Vanadin nicht nachweisbar.

(S. Tabelle I, S. 178.)

Diese Resultate reichen hin, um zu zeigen, dafs die Methode von Gibbs ein wertvolles analytisches Verfahren zur Abscheidung des Vanadins ist; aber wie schon Gibbs selbst ausführte, ist es meistenteils vorteilhafter, das Vanadin volumetrisch zu bestimmen, anstatt das zeitraubende Verglühen zu Pentoxyd vorzunehmen. Gibbs führte die Reduktion mit Schwefelwasserstoff aus und titrierte das Vanadintetroxyd mit Kaliumpermanganat; wir hielten es aber für

Tabelle I.

Angew. NH_4VO_3 in g	Angew. V_2O_5 in g	Gef. V_2O_5 in g	Fehler
0.5	0.3807	0.3814	+0.0007
0.5	0.3807	0.3818	+0.0011
0.5	0.3807	0.3813	+0.0006
0.5	0.3807	0.3808	+0.0001
0.5	0.3807	0.3808	+0.0001
0.5	0.3807	0.3799	−0.0008

besser, zur Prüfung der Methode das ausgefällte Ammoniummetavanadat nach demselben Verfahren zu untersuchen, wie die angewendete Substanz, nämlich nach HOLVERSCHEIT's jodometrischer Methode. Anfänglich waren einige Schwierigkeiten bezüglich einer geeigneten Behandlung des ausgefällten Vanadats zu überwinden. Beim Lösen des Niederschlages in heifsem Wasser kam zu viel Wasser in den Destillationskolben; filtrierten wir durch ein Papierfilter ab und brachten dann den Niederschlag nebst Filter in den Kolben, so zeigte sich ein Fehler, der wahrscheinlich auf die Einwirkung des frei gemachten Broms auf das Papier zurückzuführen ist. Diese Übelstände konnten wir schliefslich vermeiden, indem wir das ausgefällte Ammoniummetavanadat über einer Asbestschicht auf einem durchlochten Platinkonus[1] geeigneter Gröfse abfiltrierten, sodann die Asbestschicht mit dem Vanadat zusammen aufrollten und beides ohne weiteren Wasserzusatz in den Destillierkolben brachten, der nunmehr nach HOLVERSCHEIT für die Aufnahme von Bromkalium und Salzsäure vorbereitet war. Da es bei den vorhandenen grofsen Asbestmengen schwierig war, das Gemisch von Säure, Vanadinbromid und Asbest im Sieden zu halten, so erhitzten wir in der Heifsluftkammer eines Paraffinbades von hoher Temperatur. Wegen der grofsen Asbestmengen war es erforderlich, viel Salzsäure anzuwenden, um ein einigermafsen dünnes Gemisch zu erhalten; hierdurch öffnete sich aber eine Fehlerquelle; denn es konnte leicht etwas Säure in die mit Jodkalium beschickte Vorlage überdestillieren, so dafs bei Luftgegenwart eine nicht durch die eigentliche Reaktion hervorgerufene Jodabscheidung stattfinden konnte. Deswegen wurde der Destillierkolben mit einem Kohlensäureapparat verbunden und

[1] *Am. Chem. Journ.* 1, 320.

die Operation im Kohlensäurestrome ausgeführt. In der beistehenden Figur ist der benutzte Apparat abgebildet; nur ist an Stelle des zum Erhitzen verwendeten Paraffinbades ein Brenner gezeichnet. — In den Destillationskolben B wurden zuerst 1.5 g Kaliumbromid, sodann das Asbest mit dem Vanadat hineingebracht, hierauf wurde er mit der Vorlage verbunden, die eine Lösung von 2.5 g Kaliumjodid in ausgekochtem Wasser enthielt. Nach dem Füllen des ganzen Apparates mit Kohlensäure wurde der Hahn von



A geschlossen, die Kugel A mit 50 ccm starker Chlorwasserstoffsäure beschickt und die Verbindung mit dem Kohlensäureapparate wieder hergestellt, wobei dafür Sorge getragen wurde, daſs in der Kugel keine Luft mehr verblieb. Durch Öffnen des Hahnes gelangte die Säure nach B; in einem langsamen Kohlensäurestrom wurde das Erhitzen noch eine Stunde lang fortgesetzt, nachdem in der Vorlage Jodfärbung aufgetreten war. Das frei gemachte Jod in der Vorlage wurde mit Natriumthiosulfatlösung titriert, deren Gehalt an einer durch $N/_{10}$-arsenige Säure eingestellten Jodlösung bestimmt war. Der nach der Holverscheit'schen Methode in ihrer einfachen Form festgestellte Gehalt des Ammoniumvanadats stimmte überein mit dem Werte, welcher nach dem modifizierten Verfahren, d. h. in Gegenwart von viel Säure und im Kohlensäurestrom erhalten war. — Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche sind in der angegebenen Weise gewonnen.

(S. Tabelle II, S. 180.)

Diese Resultate bestätigen die aus den Werten der Tabelle I gezogenen Schlüsse vollkommen.

Tabelle II.

Angew. NH_4VO_3 in g	Verbr. Thiosulfatlösung in ccm	Gef. V_2O_5 in g	Fehler
0.1000	8.35	0.0760	−0.0001
0.1000	8.39	0.0764	+0.0003
0.1000	8.38	0.0763	+0.0002
0.1000	8.37	0.0762	+0.0001
0.1000	8.32	0.0757	−0.0004
0.1000	8.25	0.0751	−0.0010
0.1000	8.36	0.0761	0.0000
0.1000	8.33	0.0758	−0.0003

Es scheint demnach, dafs der Rosenheim'schen Kritik, die offenbar durch ein Mifsverständnis über die Einzelheiten der Gibbs'schen Methode entstanden ist, die Begründung fehlt; auch Milch, Liebert und Euler scheinen das Mifsverständnis geteilt zu haben.

Man kann nach dem Verfahren von Gibbs das Ammoniummetavanadat praktisch vollständig ausfällen, wenn man zu der Vanadatlösung einen solchen Überschufs von Ammonchlorid mit etwas Ammoniak hinzusetzt, dafs die Lösung nach dem Konzentrieren und Abkühlen etwas Ammonchlorid abscheidet, und sie dann 24 Stunden stehen läfst. Sollte zu viel Ammonchlorid auskrystallisieren, was die weitere Behandlung erschweren könnte, so ist dasselbe durch vorsichtigen Ammoniakzusatz wieder in Lösung zu bringen; es mufs aber dafür gesorgt werden, dafs nach dem Stehen noch etwas festes Ammonchlorid, sowie freies Ammoniak vorhanden ist. Das ausgefällte Ammoniummetavanadat wird mit einer kalt gesättigten reinen Ammoniumchloridlösung ausgewaschen, und dann bestimmt man den Vanadingehalt des Vanadats in geeigneter Weise. Volumetrische Methoden sind dem langsamen Erhitzen vorzuziehen. Für den gewöhnlichen Gebrauch empfehlen wir nicht als geeignetes Verfahren die komplizierte Modifikation der Holverscheit'schen Methode, die wir bei der vorliegenden Untersuchung benutzten, um vor und nach der Abscheidung des Vanadins die gleiche Methode zu verwenden. Reduktion nach Gibbs und Titration mit Permanganat oder die jodometrische Bestimmung von Browning[1] können in den gewöhnlichen Fällen in Anwendung kommen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 7, 158.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1902.

Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Chlorammonium.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Die Herren GOOCH und GILBERT verteidigen in der vorstehenden Experimentaluntersuchung die in der Überschrift angegebene quantitative Fällungsmethode für Vanadinsäure in der von W. GIBBS[1] empfohlenen Modifikation gegen eine angeblich ungünstige Kritik, die in meiner Inauguraldissertation „Über Vanadinwolframsäure"[2] enthalten sein soll.

Thatsächlich scheint mir diese Annahme, dafs meine damaligen Versuche, wenn es sich um reine Vanadatlösungen handelte, ein für die Methode ungünstiges Resultat ergeben haben, auf einem Mifsverständnisse der beiden Herrn zu beruhen. Denn aus einer Lösung von reinem Ammoniumvanadat erhielt ich, falls in geeigneter Konzentration gearbeitet wurde, folgende Werte.[3]

Angewendet V_2O_5 in g	Volumen der Lösung in ccm	Kalt gesättigte NH_4Cl-Lösg. in ccm	Gefunden V_2O_5 in g
0.1969	45	20	0.1962
0.1969	45	40	0.1963
0.1969	20	40	0.1963

Diese Ergebnisse können als befriedigende bezeichnet werden.

Anders liegen die Dinge jedoch, wenn es sich wie bei meiner Arbeit um eine quantitative Trennung der Vanadinsäure von Wolframsäure handelt. Dann werden, wie ich nachgewiesen habe, bei der zur quantitativen Fällung des Ammoniumvanadats notwendigen Konzentration der Lösung nicht unwesentliche Mengen

---

[1] *Am. Chem. Journ.* 5, 378.

[2] Inaugural-Diss., Berlin 1888.

[3] Inaugural-Diss. S. 10.

Ammoniumwolframat mitgerissen.[1] Auf diese Thatsache, welche diese Methode zur Untersuchung komplexsaurer Salze unbrauchbar macht, ist schon früher in GRAHAM OTTO's Lehrbuch der anorganischen Chemie (5. Auflage, Band 2, 1204) hingewiesen worden. In derselben Lage wie ich befanden sich die von den Herrn GOOCH und GILBERT zitierten Herrn MILCH, LIEBERT und EULER, welche die Methode auch nur hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Trennung von Molybdänsäure kritisierten.

Die Versuche der Herrn GOOCH und GILBERT, die nur mit reinen Vanadatlösungen angestellt sind, können mithin nur als eine wertvolle Bestätigung meiner früheren Angaben, nicht als eine Widerlegung einer entgegenstehenden Kritik betrachtet werden.

---

[1] Inaugural-Diss., S. 11.

Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N., 15. Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1902.

Mischkrystalle von Schwefel und Selen.

Von

W. E. Ringer.

Mit 4 Figuren im Text.

Im Laboratorium von Prof. Bakhuis Roozeboom zu Amsterdam waren bisher nur Systeme von Salzen untersucht, um seine Theorie über Mischkrystalle zu stützen. Es war also nicht ohne Interesse, ein Beispiel von Metalloïden zur Hand zu nehmen. Dazu wählte ich auf Veranlassung von Prof. Bakhuis Roozeboom die Elemente Schwefel und Selen. Die bisher über Mischungen dieser Elemente ausgeführten Untersuchungen genügten nicht, um eine gute Übersicht über die Verhältnisse zu erlangen, die aufserdem, der grofsen Anzahl der Modifikationen wegen, sehr verwickelt sind.

§ 1. Übersicht der bisherigen Untersuchungen über Mischungen von Schwefel und Selen.

Schon lange waren beim Schwefel mehrere Modifikationen bekannt, deren Muthmann bereits vier in den Mischkrystallen mit Selen angenommen hat.

1. Monoklinen Schwefel, der sich aus geschmolzenem Schwefel absetzt.
2. Rhombischen Schwefel.
3. Eine zweite monokline Modifikation.
4. Eine dritte monokline Modifikation.

Rhombischer Schwefel hat einen Übergangspunkt bei 95°, und geht dabei in die erste monokline Modifikation über.

Die zweite monokline Modifikation zeigt bisweilen der Schwefel, der sich bei einigen Reaktionen absetzt, zuweilen tritt aber auch

die dritte monokline Modifikation auf, besonders bei niederer Temperatur.

Wir wollen fortan die erste monokline Form die erste, die rhombische die zweite, die zweite monokline Form die dritte, und die dritte monokline Form die vierte Modifikation nennen.

Aufser diesen Formen, welche der Schwefel besonders in gröfseren Portionen annimmt, fand Brauns noch einige auf mikroskopischem Wege, welche aber weniger stabil sind und sich meistens bald in die erste oder zweite Modifikation umlagern.

Von Selen war die amorphe Form schon längst bekannt, die bei ruhigem Abkühlen aus geschmolzenem Selen entsteht, aber leicht bei Temperaturen von 120—200° in die graue metallisch-krystallinische übergeht.

Muthmann,[1] der diese letztere untersuchte, brachte sie zum hexagonal-rhomboëdrischem System.

Aus gesättigten Selenlösungen in Schwefelkohlenstoff erhielt er das Selen bei ruhigem Abkühlen gröfstenteils in kleinen roten monoklinen Krystallen, bei weiterem freiwilligem Eindampfen bekam er nebst diesen auch andere, jedoch auch zum monoklinen System gehörig.

Wir nennen der Kürze wegen die metallische Form die erste; die erstgenannte monokline die zweite, die andere monokline die dritte Modifikation.

Mitscherlich glaubte die zweite Modifikation stabil bis 100°, bei 150° sollte sie sich aber in die erste umsetzen.

Nach Muthmann sollte sich die zweite bei 110° und die dritte bei 125° in die metallische Modifikation umwandeln.

Saunders[2] hat neulich ausführliche Untersuchungen über das Selen angestellt. Er fand, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur das amorphe Selen sich in den metallischen Zustand umwandelt, wenn es nur mit einigen Flüssigkeiten in Kontakt kommt. Einzelne Flüssigkeiten, wie Thiophen, setzen amorphes Selen ziemlich schnell bei gewöhnlicher Temperatur in die zweite Modifikation um. Setzt man alsdann Chinolin zu, so geht dieses weiter in metallisches Selen über. So giebt es auch einige Flüssigkeiten, welche das amorphe Selen sofort in den metallischen Zustand überführen, und es sind dies zumal die stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen. Die

---

[1] *Zeitschr. f. Krystallogr.* 17 (1890), 4.
[2] *Journ. Phys. Chim.* 4 (1900), 423.

erste oder metallische Modifikation, ist also sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bis zum Schmelzpunkt die am meisten stabile.

MUTHMANN hat jedoch auch bisweilen die zweite rote Modifikation ohne vorherige Umsetzung bis an den Schmelzpunkt erhitzen können, dieser Schmelzpunkt sollte 170—180° sein, also niedriger als derjenige der metallischen.

Was die Mischungen betrifft, giebt BERZELIUS schon an, daſs Schwefel und Selen in allen Verhältnissen sich zusammenschmelzen lassen. Er meinte, daſs dabei die Verbindungen SeS_2 und SeS_3 auftreten sollten (nach Analogie mit SO_2 und SO_3), und er glaubte diese Verbindungen wirklich bereiten zu können, die erste aus Lösungen von SeO_2 in Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und die zweite durch einfaches Zusammenschmelzen der Elemente.

DITTE[1] hat später behauptet, SeS sei eine Verbindung. Er stellte sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte wässerige Lösung von seleniger Säure bei niederer Temperatur dar. Er erhielt dabei ein gelbes Pulver. Nach Auswaschen und Trocknen wurde es durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff krystallinisch. Die Analyse gab ihm die Zusammensetzung SeS.

Wir werden bald sehen, wie KUNTZE gezeigt hat, daſs DITTE's SeS keine chemische Verbindung ist.

BETTENDORF und VOM RATH[2] haben zuerst Mischungen von Schwefel und Selen genauer untersucht. Es wurde von ihnen erkannt, daſs Mischungen mit nicht zu geringem Selengehalt immer amorph erstarrten und daſs diese erstarrten Mischungen bei längerem Erhitzen auf 100° krystallinisch wurden. Weiter zeigten sie, daſs die amorphen Mischungen in Schwefelkohlenstoff Lösungen mit sehr geringem Selengehalt gaben, während die krystallinischen Mischungen Lösungen mit viel gröſserem Selengehalt erzeugten. Aus diesen ziemlich konzentrierten Lösungen setzten sich aber auch ohne Eindampfen nach einiger Zeit Krystalle von hohem Selengehalt ab. Die Zusammensetzung wurde von ihnen ermittelt, indem sie die Krystalle mit Aqua regia oxydierten und den Schwefel als Baryumsulphat bestimmten.

Sie stellten nun drei verschiedene Mischungen dar:

I. 2 Äquivalente Schwefel und 1 Äquiv. Selen;
II. 3 Äquivalente Schwefel und 1 Äquiv. Selen;
III. 4 Äquivalente Schwefel und 1 Äquiv. Selen.

---

[1] *Compt. rend.* **73**, 625. 660.
[2] *Pogg. Ann.* **139**, 129.

Diese wurden bei 100° krystallinisch gemacht. Die erste Mischung war innerhalb 5 Stunden krystallinisch, die zweite in 2 und die dritte schon in einer Stunde.

Die erste gab mit Schwefelkohlenstoff eine Lösung, die alsbald in verschlossenem Gefäfs Krystalle absetzte, diese hatten ziemlich genau die Zusammensetzung Se_9S_5. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen weitere Krystalle, deren Zusammensetzung zuerst Se_7S_{10} und zuletzt SeS_2 war.

Die zweite Mischung gab beim Eindampfen Krystalle von der Zusammensetzung Se_8S_{15}, Se_5S_{12}, SeS_3.

Die dritte Mischung gab nur beim Eindampfen Krystalle von der Zusammensetzung SeS_2, SeS_3, SeS_5.

Sie versuchten jetzt die Krystalle SeS_2 und SeS_3 wieder zu lösen und so Produkte von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Bei diesem Auflösen blieb aber immer etwas Ungelöstes zurück, meistens braun oder schwärzlich gefärbt. Die Lösung, erhalten mittels Krystalle SeS_2, gab eine Reihe Mischkrystalle, anfangs mit gröfserem und zuletzt mit viel geringerem Selengehalt als SeS_2; dasselbe wurde auch bei SeS_3 gefunden.

Bettendorf und Vom Rath schliefsen aus dieser Thatsache, dafs die von Berzelius angenommenen Verbindungen wenig stabil seien.

Schon früher hatte Rathke[1] in der nämlichen Weise Lösungen dargestellt von Krystallen SeS_2 (diese wurden nach Berzelius erhalten), aus diesen Lösungen erhielt auch Rathke Krystalle mit gröfserem Selengehalt als SeS_2. Er betrachtet die Verbindung SeS_2 von Berzelius als eine Mischung von zwei anderen, die eine mit mehr und die andere mit weniger Selen.

Bettendorf und Vom Rath haben die von ihnen erhaltenen Krystalle auch krystallographisch untersucht. Sie hielten sie alle für monoklin, aber nicht isomorph mit den Komponenten. Nur einmal erhielten sie Krystalle, isomorph mit dem rhombischen Schwefel. Die zugehörige Zusammensetzung war SeS_5. Die Grenzen der von ihnen gefundenen monoklinen Krystalle sind Se_9S_5 bis etwa SeS_3.

Muthmann[2] beschäftigte sich auch mit diesen Mischkrystallen, besonders weil man sie nicht isomorph glaubte mit den Komponenten. Er glaubt erstens, dafs die Lösungen von Bettendorf und Vom

[1] *Ann. Chem. Pharm.* 152, 188.

[2] *Zeitschr. f. Krystallogr.* 17 (1890), 4.

Rath übersättigt gewesen seien in Bezug auf Selen, weil die Lösungen ohne Eindampfen oder Abkühlen Krystalle absetzten von hohem Selengehalt (z. B. 81.6 % Se). Zweitens findet er diese selenreichen Krystalle nicht von derselben monoklinen Form als die später durch Eindampfen bekommenen. Erstere betrachtet Muthmann als vollkommen isomorph mit der zweiten Selenmodifikation (welche z. B. auftritt bei Abkühlung von gesättigten Schwefelkohlenstofflösungen). Er hat Krystalle von diesem Typus erhalten mit einem Gehalt von 95—68 % Selen. Weiter zeigte er, dafs die Krystalle, die sich beim Eindampfen absetzen, isomorph sind mit der dritten Schwefelmodifikation (welche auftritt bei Abscheidung von Schwefel aus einigen Verbindungen). Nach Muthmann sind also die Mischkrystalltypen auch bei den Komponenten bekannt.

Die Ausscheidung von Krystallen ohne vorherigem Eindampfen aus Schwefelkohlenstofflösungen erklärt Muthmann mittels der Annahme, dafs sich beim Lösen der durch Zusammenschmelzen bereiteten Mischkrystalle sofort eine bezüglich Selen übersättigte Lösung bildet, er hält dies wenigstens für mehr wahrscheinlich als die Annahme, dafs die mehr lösliche monokline Form des Selens, welche in den Mischkrystallen von der dritten Schwefelmodifikation sich befindet, sich allmählich umsetzen würde in die weniger lösliche zweite Selenmodifikation, welche dann auskrystallisiert.

Es scheint mir umgekehrt diese letzte Annahme viel mehr wahrscheinlich und sie stimmt auch besser mit den Resultaten meiner Arbeit.

Muthmann bestimmte auch seinerseits die Grenzen der Mischfähigkeit an den verschiedenen Mischkrystalltypen und fand:

Mischkrystalle nach der zweiten Schwefelmodifikation 0—35 % Se,
Mischkrystalle nach der dritten Schwefelmodifikation 35—66 % Se,
und nach der zweiten Selenmodifikation 66—100 % Se.

Es sind dies Gewichtsprozente. Er fand also keine Mischkrystalle nach der ersten Schwefel-, oder der ersten Selenmodifikation.

Kuntze[1] bestimmte die Löslichkeiten der verschiedenen Mischkrystalle in Schwefelkohlenstoff und die zugehörigen Zusammensetzungen der Lösungen.

Es schien ihm aber nur äufserst langsam Gleichgewicht zwischen Krystalle und Lösung einzutreten. So setzte (z. B.) eine ziemlich

[1] Inaugural-Dissertation.

konzentrierte Selenlösung in geschlossenem Gefäfse nach drei Wochen immer selenreiche Krystalle ab.

Er bringt nun Mischkrystalle nach der zweiten Schwefelmodifikation in Schwefelkohlenstoff und läfst so viel wie möglich Gleichgewicht eintreten. Folgende Tabelle giebt eine Übersicht über die Lösungen mit zugehörigen Mischkrystallen; die Zusammensetzungen sind umgerechnet auf Atomprozente, so dafs die Summe der Molekeln CS_2, S und Se 100 ist.

Mischkrystalle nach der zweiten Schwefelmodifikation. Temperatur 6.5—7°.

Nr.	Lösungen			Mischkrystalle	
	% CS_2	% Se	% S	% Se	% S
1	63.6	0.43	38.1	2.16	97.84
2	61.5	0.65	37.8	2.79	97.27
3	62.5	0.27	37.2	5.072	94.93

In einem anderen Falle war eine weniger Selen haltende Lösung augenscheinlich in Gleichgewicht mit Krystallen mit viel höherem Selengehalt.

Diese befremdende Thatsache kann nur durch äufserst schwieriges Erreichen des Gleichgewichts erklärt werden.

Die folgenden Tabellen geben Lösungen in Gleichgewicht mit den anderen Mischkrystallen.

Krystalle nach der zweiten Selenmodifikation.

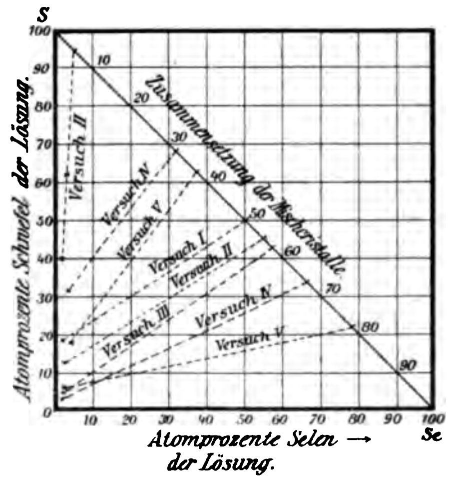
Nr.	Lösungen			Krystalle	
	% CS_2	% Se	% S	% Se	% S
1	79.5	1.17	19.3	50.08	49.92
2	84.7	2.10	13.1	54.60	45.40
3	94.3	1.21	4.50	56.69	43.31
4	96.1	0.89	2.99	65.97	34.03
5	92.1	1.78	6.05	78.01	21.99

Krystalle nach der dritten Schwefelmodifikation.

Nr.	Lösungen			Krystalle	
	% CS_2	% Se	% S	% Se	% S
1	69.72	0.0065	30.268	0.01	99.99
2	59.60	0.9590	39.44	4.66	95.34
3	57.34	1.004	41.65	4.44	95.56
4	66.66	2.361	30.97	31.66	68.34
5	79.54	2.405	18.05	37.34	62.66

KUNTZE hat also Lösungen analysiert, die bis 2.405 Atomprozente Selen enthielten. Solche Lösungen sind nun aber nicht direkt aus Mischkrystallen und Schwefelkohlenstoff zu erhalten, wie ich gefunden habe. KUNTZE hat sie vielleicht durch Einengen auf höheren Selengehalt gebracht.

Die Figur I, in welcher ich die Zusammensetzungen seiner Lösungen mit zugehörigen Mischkrystallen dargestellt habe, wird



Figur I. Lösungen in CS_2 und mit dieser in Gleichgewicht sich befindende Mischkrystalle der zweiten Selenmodifikation oder der dritten Schwefelform. Die Linien dieser letzteren Form zugehörig sind mit einen * versehen.

näher in § 4 besprochen. Es wird sich dann zeigen lassen, dafs KUNTZE keine wahren Gleichgewichte bekommen hat.

KUNTZE hat dies wohl selbst bemerkt, aber er glaubt jedoch, die Grenzen der Mischfähigkeiten der verschiedenen Krystalltypen von MUTHMANN etwas abändern zu können.

Die Grenzen der dritten Schwefelmodifikation sind nach ihm 0.06—62.93 °/₀ Se (Gewichtsprozente). Mischkrystalle nach der dritten Schwefelmodifikation würden also weit weniger als 33 °/₀ Selen enthalten können. KUNTZE meint jedoch auch, dafs unterhalb 33 °/₀ Se die rhombischen Mischkrystalle die am meisten stabilen sind. Deshalb würde MUTHMANN die niedrigeren Gehalte der anderen Form nicht bekommen haben.

KUNTZE giebt nun also die folgenden Mischgrenzen:

Zweite Schwefelmodifikation 0—33 °/₀ Se.
Dritte Schwefelmodifikation 0—64 °/₀ Se.
Zweite Selenmodifikation 68.5—100 °/₀ Se.

Oder in Atomprozenten:

Zweite Schwefelmodifikation 0—16.5 % Se.
Dritte Schwefelmodifikation 0—41.86 % Se.
Zweite Selenmodifikation 46.83—100 % Se.

Weiter hat KUNTZE auch die Verbindung DITTE's SeS darzustellen versucht. Er hat nach den Angaben DITTE's bei verschiedenen Versuchen Krystalle erhalten, und diese mit dem Mikroskope betrachtet. Er hat dabei homogene Krystalle der dritten Schwefelmodifikation, oder der zweiten Selenmodifikation erhalten, auch wohl Mischungen von diesen.

Niemals hat er auf diesem Wege Krystalle bekommen, die sich in einiger Hinsicht von den gewöhnlichen Mischkrystallen unterschieden, SeS ist also wohl keine Verbindung.

Es ist einleuchtend, dafs diese Untersuchungen keine übereinstimmenden Resultate geliefert, oder auch nur die Mischgrenzen der drei verschiedenen Mischkrystallformen festgestellt haben. Weiter haben die genannten Forscher nur bei Zimmertemperatur gearbeitet, und ist die Frage völlig unbeantwortet, wie sich die Sache bei höherer Temperatur verhält.

Auch können alle Mischkrystalle der zweiten Selenmodifikation nicht als stabile betrachtet werden, da die erste Selenform ja die stabile ist auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Die offenen Fragen zu beantworten, und die Umwandlungen in den festen Krystallen bei Temperaturänderung zu studieren, ist der Zweck der nachfolgenden Arbeit gewesen.

§ 2. Schmelz- und Erstarrungserscheinungen.

I. Bestimmungen auf thermischem Wege.

Das angewandte Selen war sorgfältigst gereinigt. Käufliches Selen wurde dazu mit Bromium oxydiert und die wässerige Lösung der Selensäure unter Hinzufügung von Salzsäure mit schwefliger Säure reduziert. Das präzipitierte amorphe Selen wurde mit siedendem Wasser einige Zeit erhitzt, vollständig ausgewaschen und bei etwa 130° getrocknet.

Der Schwefel wurde umkrystallisiert und zwar anfangs aus Schwefelkohlenstoff, aber nachdem sich gezeigt hatte, das dieses Lösungsmittel sehr schwierig ganz von den Krystallen zu entfernen war, wurde später der Schwefel ohne Lösungsmittel geschmolzen

und die am besten ausgebildeten der bei Abkühlung sich abscheidenden Krystalle benutzt.

Mischungen von 10, 20, 30 u. s. w. Atomprozente Selen wurden nun angefertigt; diese wurden zusammengeschmolzen und danach abgekühlt. Mischungen mit zehn oder mehr Prozenten an Selen erstarren immer amorph. Diese wurden dann während einiger Stunden auf 100° erhitzt, wodurch sie krystallinisch wurden. Man sieht leicht ein, daſs die Schmelzerscheinungen deshalb nur bei steigender Temperatur zu beobachten waren, bei Temperaturerniedrigung konnte aus der Schmelze ja nur äuſserst langsam eine Krystallisation erhalten werden.

Die krystallinischen Mischungen wurden alsdann gepulvert, und kleine Thermometer nach Anschütz, korrigiert mit dem Normalthermometer, in die Mischungen gesteckt.

Nun wurde im Schmelzapparat von van Eyk[1] bei steigender Temperatur so viel wie möglich Anfang und Ende des Schmelzens beobachtet. Bei Mischungen mit über 20 % Selen wird dies sehr schwierig, die Krystalle schmelzen nämlich zu einer sehr dickflüssigen Masse, welche sich nur sehr langsam mit den ungeschmolzenen Krystallen in Gleichgewicht setzt, dies war besonders ersichtlich in den später zu beschreibenden dilatometrischen Versuchen. Auch wurde später beobachtet, daſs Mischungen mit über 50 % an Selen bei 100° nicht ganz krystallinisch werden, aber vielmehr dazu eine höhere Temperatur nötig haben.

Nächste Tabelle giebt eine Übersicht der auf diesem Wege erhaltenen Schmelzpunkte.

Gehalt der Mischung an Se in Atomprozenten	Anfang des Schmelzens	Ende des Schmelzens
0	118.2	119
10	114	116.5
20	—	114.2
30	—	108
40	—	106
50	—	130
60	—	136
70	137?	150
80	—	170.5
90	—	188
100	217.4	217.8

[1] *Zeitschr. Phys. Chem.* **30** (1899), 431.

Der Anfangsschmelzpunkt war bei den Mischungen nicht genau zu bestimmen. Auch war es völlig unmöglich, die Krystalle von der Mutterlauge zu trennen zur Analyse; dazu war die Schmelze zu dickflüssig.

Es wurde nun versucht, die Schmelzerscheinungen auf dilatometrischem Wege zu studieren. Diese Methode hat den grofsen Vorteil, dafs man die Temperatur beliebig lange konstant halten kann und auch die geringste Umwandlung durch eine Volumänderung ersichtlich wird.

Bevor ich die erhaltenen Resultate mitteile, will ich beschreiben, wie ich untersucht habe, ob vielleicht das so viel Verzögerung herbeiführende Element Selen eine Schmelzverzögerung zeigen würde.

Dazu wurde amorphes Selen erhitzt bis auf 180°. Alsdann wurde die ziemlich flüssige Schmelze stark umgerührt. Es setzt sich dann bekanntlich das amorphe Selen ziemlich rasch unter grofser Wärmeentwickelung in das metallische um.

Würde die Temperatur über den Schmelzpunkt des metallischen Selens steigen, so wäre Schmelzverzögerung angezeigt.

Die Temperatur blieb jedoch immer beträchtlich unter dem Schmelzpunkt des metallischen Selens; höchstens wurde die Temperatur 210° erreicht, während der Schmelzpunkt 218° ist.

Eine höhere Erhitzung des amorphen Selens (bis auf 200° und höher) führte ebensowenig zum Ziel, da bei diesen Temperaturen die Krystallisation bereits viel langsamer fortschreitet; hier stieg die Temperatur auch niemals über 218°.

Zweitens wurde ein Thermometer mit einer dicken Kruste amorphen Selens umkleidet, und durch längere Erhitzung auf etwa 150° wurde dieses zur Krystallisation gebracht. Danach wurde das Ganze in eine dünne Röhre gethan, welche in ein Bad von 230° getaucht wurde. Als die Masse von aufsen zu schmelzen anfing, war die Temperatur im Innern nur etwa 211°. Allmählich stieg das Thermometer, und nicht eher, als bis auch das letzte feste Selen geschmolzen war, stieg es über 218°, den Schmelzpunkt des metallischen Selens, hinauf. Es war also auch hier keine Schmelzverzögerung beobachtet.

Das Selen kann in noch viel stärkerem Mafse als der Schwefel unterhalb seinem Schmelzpunkt unterkühlt werden, wobei die Krystallisationsgeschwindigkeit ebenso wie beim Schwefel bei sinkender Temperatur zuerst zu- und danach wieder abnimmt. Dabei nimmt die Viskosität so stark zu, dafs bei gewöhnlicher Tempe-

ratur die überschmolzene Masse so spröde wird, dafs sie gepulvert werden kann und wie ein fester Körper aussieht. In diesem Zustande scheint die Krystallisationsgeschwindigkeit praktisch Null zu sein.

Wiewohl die Krystallisationsverzögerung also abnorm grofs ist, hat umgekehrt keine Schmelzverzögerung beobachtet werden können.

II. Bestimmungen auf dilatometrischem Wege.

Die Mischungen wurden zuvor geschmolzen, einige Zeit auf 100° erhitzt und die erhaltenen Krystalle gepulvert und in das Dilatometer gebracht.

Es zeigte sich alsbald, dafs Paraffinöl eine geeignete Flüssigkeit war für diese Mischungen, weil es im Gegensatz mit Terpentinöl, oder Terpentinöl mit Schwefelkohlenstoff gemischt, nur ausnahmsweise zur Gasentwickelung führte.

Es lösen sich aber Selen und besonders Schwefel in Paraffinöl bei höherer Temperatur etwas auf. Deswegen wurden immer die Dilatometer so viel wie möglich mit den Mischungen ganz angefüllt und die Menge des Öls war also zu gering, um eine nennenswerte Änderung in der Zusammensetzung des festen Gemisches zu verursachen. Es wurden nun die Dilatometer mit den Mischungen gefüllt und in einem Ölbade, dessen Temperatur mit Hilfe eines Quecksilberregulators sich leicht konstant erhalten liefs, allmählich erhitzt, in der Weise, dafs bei jeder Temperatur so lange gewartet wurde, bis das Dilatometer keine Volumänderung mehr zeigte.

Das Dilatometer mit 20 Atomprozenten Selen gab folgende Resultate.

1. Dilatometer mit 20 Atomprozenten Selen.

Temperatur in °	Volum
60	92
70	128
80	164.5
90	208.5
100	bei dieser Temperatur langsame Steigung bis zu 275, blieb bei fortgesetztem Erhitzen konstant
102	289
105	310
108	331 Die Temperatur wurde jetzt wieder zurückgebracht auf 100°
100	296 jetzt wurde weiter abgekühlt bis auf 95°

Temperatur in °	Volum
95	277 Jetzt wurde die Temperatur während 12 Stunden auf 110° gehalten
110	343 und danach auf 90° gebracht, blieb schliefslich konstant auf:
90	252
80	216
70	179
50	108
110	342
112	372.5
113	sehr langsame Volumzunahme, zuletzt konstant auf:
113	420
114	520 nach 30 Minuten. Am nächsten Tage aber:
114	580
115	612
120	633
130	673

Es ist also der Anfangsschmelzpunkt wahrscheinlich nicht weit entfernt von 108—110°, das Ende des Schmelzens ist 115°, auch stimmen diese Zahlen ziemlich gut mit den auf thermischem Wege erhaltenen.

Zweitens wurde ein Dilatometer mit einer Mischung von 40 Atomprozenten an Selen gefüllt. Dieses gab folgende Zahlen:

2. Dilatometer mit 40 Atomprozenten Selen.

Temperatur in °	Volum
60	44
70	60.5
80	78
90	96
100	115
105	langsame Zunahme, vielleicht Schmelzung, deswegen wurde die Temperatur zurückgebracht auf 100°
100	117
103	146 Nach 2 Stunden 154 und blieb alsdann 2 Stunden konstant
106	201
110	209

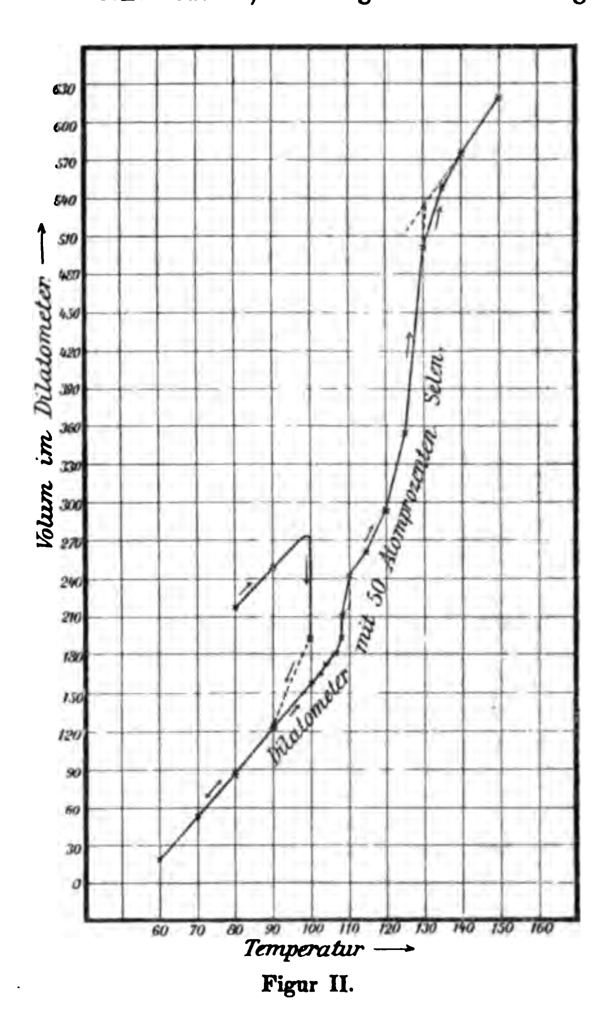
Die ganze Schmelzerscheinung liegt zwischen 100° und 105°, oder findet etwa statt bei einer Temperatur von 103°.

Nächstes Dilatometer wurde gefüllt mit einer Mischung von 50 Atomprozenten Selen.

3. Dilatometer mit 50 Atomprozenten Selen.

Temperatur in °	Volum
80	218
90	250.5
100	Volumabnahme, aber langsam. Nach 24 Stunden 193. Es wurde jetzt die Temperatur 2 Tage auf 76° gehalten, dann auf 100° zurückgebracht
100	159
90	123.5
80	88.5
70	54.5
60	20
100	159
101	162.5
102	166
103	169
104	172.5
105	176
106	180.5
107	183
108	194 langsame Volumzunahme. Nach 2 Stunden:
108	211.5
110	218 nach 5 Minuten
110	231 nach wieder 5 Minuten
110	237.5 nach wieder 5 Minuten
110	240 nach wieder 5 Minuten
110	243 nach wieder 5 Minuten
110	243 nach wieder 5 Minuten
115	262 und keine Änderung innerhalb 30 Minuten
120	284 nach 10 Minuten. Nach 2 Stunden aber:
120	294 dann keine weitere Abänderung
125	355 nach 2 Stunden erreicht
130	405
130	445 nach 15 Minuten
130	465 nach 30 Minuten
130	476 nach 45 Minuten
130	485 nach 1 Stunde
130	501 nach 3 Stunden
135	551.5 erreicht in 30 Minuten, blieb weiter konstant
140	578
150	621

Diese Mischung war also während der vorherigen Erhitzung auf 100° nicht ganz krystallinisch geworden, daraus ersichtlich, dafs das Dilatometer bei 100° eine erhebliche Volumverminderung zeigte. Auch war hier recht deutlich, wie langsam eine derartige Mischung



Figur II.

ganz und gar krystallisiert. Die einigermafsen unregelmäfsige Steigung zwischen 108° und 120° wird wohl dem Anfang des Schmelzens zuzuschreiben sein, und es zeigt sich, wie schwer und langsam dieses Schmelzen fortschreitet. Vielleicht hängt dies bei dieser Mischung mit der Thatsache zusammen, dafs die Schmelztemperatur in der Nähe der Temperatur liegt, wobei reiner Schwefel dickflüssig wird.

Anfang des Schmelzens liegt bei etwa 108° und Ende bei 130°. Diese letzte Zahl stimmt mit der früher gefundenen.

Figur II giebt eine Übersicht der Schmelzerscheinungen dieser Mischung.

Jetzt wurde eine Mischung von 56 Atomprozenten an Selen dilatometrisch untersucht.

4. Dilatometer mit 56 Atomprozenten Selen.

Temperatur in °	Volum
60	163
70	209
80	255
90	304
95	330
100	364
100	370 nach 30 Minuten, blieb weiter konstant
105	408
108	417
108	401.5 erreicht nach 2 Stunden
110	409
113	422
115	432
118	446
120	456
122	469
125	486
127	502.5
130	535.5
133	Schmelzung, das Ende wird sehr langsam erreicht;
133	595 blieb hier konstant
135	619
145	708

Auch hier war die Mischung, wie aus dem Rückgang bei 105 bis 110° ersichtlich, noch nicht ganz krystallisiert. Die Schmelzerscheinungen waren dadurch nicht scharf zu übersehen und es wurde deswegen das Dilatometer während 16 Stunden auf 105° gehalten und wieder beobachtet.

5. Dilatometer mit 56 Atomprozenten Selen.

Temperatur in °	Volum
80	217
90	264
100	310
100	310 nach 24 Stunden
105	329.5
105	328.5 nach 24 Stunden
110	359
115	386
120	410
125	436
130	472
130	485 nach 12 Stunden, weiter konstant
135	590 langsam erreicht
146	692 jetzt wurde langsam abgekühlt bis auf 70°
70	265

Anfangsschmelzpunkt 125°; Endschmelzpunkt 130°.

Wir können die Volumina bei den zugehörigen Temperaturen graphisch in eine Figur eintragen, und es zeigt sich dann bei dieser Mischung, daſs das letzte Volum bei 70° der Linie der geschmolzenen Mischungen zugehörig ist. Es war auch zu erwarten, daſs diese Mischung leicht amorph erstarren sollte, wie das Selen selbst.

6. Mischung von 65 Atomprozenten Selen im Dilatometer.

Temperatur in °	Volum	Temperatur in °	Volum
60	23	130	132
70	38	130	133 nach 2 Stunden
80	53.5	135	144
90	68.5	135	136.5 nach 12 Stunden
100	84	140	150
105	91	143	160
106	93	146	181
110	99	150	220
120	114	160	247

Anfangsschmelzpunkt ist ±137° und Endschmelzpunkt 150°.

7. Dilatometer mit 74 Atomprozenten an Selen.

Temperatur in °	Volum	Temperatur in °	Volum
90	13	155	99
100	23.5	160	116
125	48	165	127
140	65	180	162
150	82		

Anfangsschmelzpunkt also 146—148°, Endschmelzpunkt etwa 160°. Es war dieses Dilatometer vorher 24 Stunden auf 120° erhitzt worden.

Eine Mischung von 80 Atomprozenten Selen zeigte im Dilatometer bei 150—155° eine beträchtliche Volumabnahme, sie wurde darum während 2 Tagen auf 140° gehalten. Danach wurden folgende Zahlen erhalten.

8. Dilatometer mit 80 Atomprozenten Selen.

Temperatur in °	Volum	Temperatur in °	Volum
145	226	190	383
150	240.5	195	391
155	254	200	402
160	270	210	421
165	289	220	440
170	310	150	320
175	330	150	297 nach 24 Stunden
180	356		

Anfangsschmelzpunkt ist hier wohl 160°. Ende des Schmelzens ist 185°.

9. Dilatometer mit 83.5 Atomprozenten an Selen.

Temperatur in °	Volum
60	28
70	47
80	66
90	85
100	104
110	122
120	141

Temperatur in °	Volum
130	160
140	178
150	196.5
160	208 langsame Abnahme, nach 12 Stunden ·
160	156 jetzt wurde abgekühlt
118	38
160	156
165	176
170	200
175	224
180	254
190	300
195	317

Anfang und Ende des Schmelzens sind etwa 162° und 190°.

10. Dilatometer mit 90 Atomprozenten an Selen. (Benutzt nach zweitägigem Erhitzen auf 140°.)

Temperatur in °	Volum
145	244
150	257
155	270
160	283
165	298
170	313
175	330
180	351
190	401
195	432
200	487
210	515
220	539 jetzt wurde abgekühlt:
150	390
150	255 nach 24 Stunden auf 150°

Anfangsschmelzpunkt ist nicht deutlich, wahrscheinlich aber nicht weit entfernt von 175°. Endschmelzpunkt ist 200°. Aus den letzten zwei Beobachtungen folgt wieder, daſs die auf 150° abgekühlte Mischung erst nach 24 Stunden krystallisiert war.

Wir sehen also, daſs die Mischungen mit 50 Atomprozenten an Selen und höher sehr schwierig krystallisieren, am schnellsten bei

andauerndem Erhitzen wenig unterhalb der Temperatur, wobei das Schmelzen anfängt.

Fassen wir die Resultate der thermischen und dilatometrischen Methoden in folgender Tabelle zusammen.

Tabelle der Schmelzpunkte.

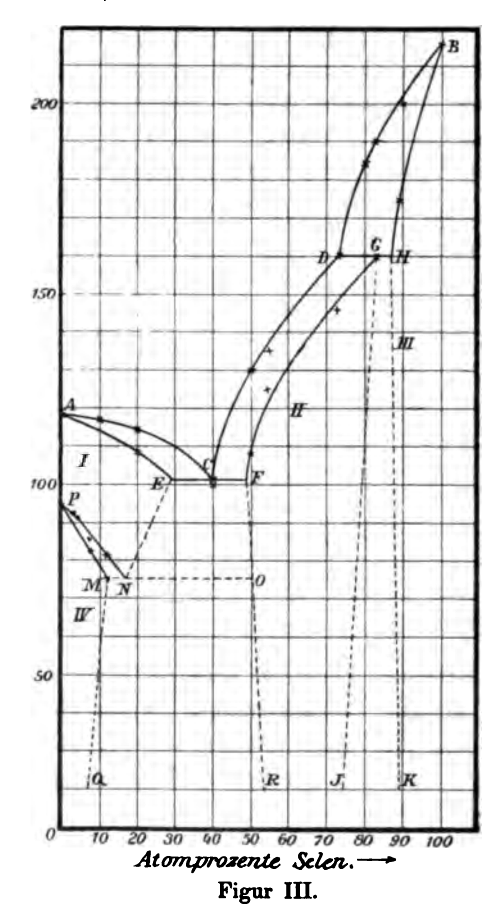
Zusammensetzung in Atom % Selen	Auf thermischem Wege		Auf dilatometrischem Wege	
	Anfangsschmelzpunkt	Endschmelzpunkt	Anfangsschmelzpunkt	Endschmelzpunkt
0	118.2	119	—	—
10	114	116.5	—	—
20	—	114.2	109	115
30	—	108	—	—
40	—	106	100	105
50	—	130	108	130
56	—	—	125	135
60	—	136	—	—
65	—	—	137	149
70	—	150	—	—
74	—	—	147	160
80	—	170.5	160	185
83.5	—	—	162	190
90	—	188	175	200
100	217.4	217.8		

Die dilatometrischen Versuche sind als die genauesten zu betrachten, hierbei konnten die Mischungen immer völlig krystallisiert erhalten werden und die Schmelzpunktlinie, Fig. III, ist dann auch besonders mit Hilfe der dilatometrischen Bestimmungen konstruiert.

III. Schmelzpunktlinie. Figur III.

Bei *C* hat eine Mischung von 40 Atomprozenten Selen den niedrigsten Erstarrungspunkt. Dieser Punkt stellt sich als eutektischer Punkt dar. Die Zusammensetzungen der Mischkrystalle, welche sich absetzen aus geschmolzenen Mischungen mit 0—40 Atomprozenten Selen, liegen auf einer Linie, von *A* durch die Anfangsschmelzpunkte gezogen bis *E*, wo sie die Horizontallinie *CE* schneidet. Diese Mischkrystalle haben also Zusammensetzungen von 0 bis etwa 25 % Selen, und gehören der ersten Schwefelmodifikation an. Wir wollen diese die erste Reihe nennen.

Oberhalb 40 % steigt die Linie der Endschmelzpunkte beträchtlich, bei 50 % ist der Endschmelzpunkt bereits 130°. Eine geschmolzene Mischung von der Zusammensetzung ausgedrückt durch C erstarrt also zu einer Mischung von 2 Krystalltypen, der erste gehört zu der ersten Reihe, der zweite zu der Reihe von Mischkrystallen,



Figur III.

welche sich aus flüssigen Mischungen der Linie CD absetzen. Die Linie der Anfangsschmelzpunkte FG giebt diese zweite Reihe von Mischkrystallen an. Dieselben haben also Zusammensetzungen von ±50 bis ±82 % an Selen, und es entstehen diese Krystalle aus Schmelzen von 40—74 % an Selen.

Es ist mir leider nicht gelungen, die Art der Mischkrystalle dieser zweiten Reihe krystallographisch zu bestimmen. Wegen ihres hohen Selengehaltes sind sie fast undurchsichtig und dabei undeut-

lich krystallisiert. In der erstarrten Mischung von 40 Atomprozenten an Selen konnten sogar unter dem Mikroskope nicht mit Sicherheit zwei verschiedene Krystallformen gesehen werden. Um dieses zu untersuchen, wurde ein wenig dieser Mischung so dünn wie möglich unter dem Objektgläschen ausgeprefst und längere Zeit auf 100° erhitzt. Vielleicht giebt es hier, besonders bei solchen kleinen Massen, recht grofse Verzögerungen.

Die Mischkrystalle der Linie *FG* stimmen wahrscheinlich überein mit denjenigen aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen, welche nach Muthmann und Kuntze zur dritten Schwefelmodifikation gehören, und in welcher das Selen auch in seiner dritten Modifikation nach Muthmann, oder nach Kuntze in einer noch unbekannten Form auftritt. Diese Übereinstimmung folgere ich aus der Thatsache, dafs diese Mischkrystalle bei Temperaturerniedrigung keine Umwandlung zeigen, also bis zu gewöhnlicher Temperatur fortbestehen. Es könnte aber sein, dafs eine mögliche Umwandlung verzögert blieb, jedoch haben wir hierüber keine Sicherheit.

Es giebt aber noch eine gewisse Stütze dafür, dafs das Selen in diesen Mischkrystallen sich in seiner zweiten oder dritten Modifikation befindet. Die Kurve *D* setzt sich nicht bis zum Schmelzpunkt des metallischen Selens (218°) fort, aber sie würde. verlängert, die Achse des Selens bei etwa 180° treffen.

Wäre also die Mischreihe fortzusetzen bis zu 100 °/₀ Selen, so hätte diese Reihe einen Endschmelzpunkt von reinem Selen bei etwa 180°. Nun hat gerade Saunders[1] diesen Schmelzpunkt bestimmt bei der zweiten Selenmodifikation. Der Schmelzpunkt der dritten Form, welche nur sehr wenig verschieden ist von der zweiten, wird auch nicht viel von 180° entfernt sein; auch diese würde also mit der Linie *CD* korrespondieren können.

Würde man die Kurve *DC* verlängern bis zu der Achse des Schwefels, so könnte man ebenso den Schmelzpunkt des in den genannten Krystallen befindlichen Schwefels auffinden. Dieser Punkt würde bei sehr niedriger Temperatur liegen und diese Schwefelmodifikation ist also wahrscheinlich stark labil, was eben von der dritten Schwefelmodifikation gilt.

In der Reihe von Mischkrystallen mit 0—25 Atomprozenten Selen mufs nach derselben Schlufsweise eine Selenmodifikation anwesend sein, welche einen Schmelzpunkt haben würde von etwa 60°. Auch diese würde stark labil sein und ist deswegen wahrscheinlich noch unbekannt.

[1] l. c.

Die Kurve *CD* setzt sich nur fort bis zu etwa 160°, wo sie die Linie *DB* schneidet, welche im Schmelzpunkt der ersten Selenmodifikation endet. Die Reihe der Endschmelzpunkte macht es nämlich für wahrscheinlich, dafs sich ein Knick befindet in der Nähe von 74 % Selen und 160°.

Ist dies die Sachlage, so müssen sich aus Schmelzen der Kurve *DB* entweder metallisches Selen oder eine Reihe Mischkrystalle von dem Habitus des metallischen Selens absetzen. Zu der Kurve *BD* gehört aber eine zweite *HD*, welche die Anfangsschmelzpunkte angiebt. Diese Kurve *HD* ist nicht genau bekannt, weil nur der zu 90 % an Selen gehörende Anfangsschmelzpunkt gefunden, doch der schwierigen Bestimmung wegen noch nicht ganz genau ist. Das schnelle Ansteigen dieser Kurve erklärt die schwierige Bestimmung der Anfangsschmelzpunkte. Die erstarrten Massen mit hohem Selengehalt sind äufserlich sogar unter dem Mikroskope gar nicht vom metallischen Selen zu unterscheiden.

Aus dieser Betrachtungsweise würde man die Existenz einer Horizontallinie *DGH* fordern, welche den Punkt *D*, der die Zusammensetzung der Schmelze im Übergangspunkte bei 160° angiebt, mit dem Punkte *G* verbindet, der die Zusammensetzung der zugehörigen Mischkrystalle der zweiten Reihe angiebt, und mit dem Punkte *H*, der dieselbe für die Mischkrystalle der dritten Reihe anzeigt, welche zugleich mit der Flüssigkeit *D* und den Mischkrystallen *G* bestehen können.

Bei der Temperatur von 160° würde also bei Wärmezufuhr eine Umwandlung von Mischkrystallen *G* in Mischkrystalle *H* + Flüssigkeit *D* stattfinden.

Bei Abfuhr von Wärme wäre die Umwandlung: Flüssigkeit *D* + Mischkrystalle *H* ⟶ Mischkrystalle *G*.

Die Geschwindigkeit einer solchen Umwandlung bei Elementen wie Schwefel und Selen ist wahrscheinlich sehr klein; die Linie *DHG* wird jedoch einigermafsen dadurch gestützt, dafs sowohl die Mischung von 80 % als von 83.5 % an Selen bei 160° ziemlich deutlich im Dilatometer einen Anfang von Umwandlung zeigten.

Die genaue Lage der Punkte *G* und *H* ist aber nicht bekannt. Sie sind in der Figur ziemlich willkürlich festgestellt bei 82 % und 87 % Selen. Zwischen diesen Zusammensetzungen würde also keine homogene Mischbarkeit an festen Zustande möglich sein, und mit dieser Lücke würde die zweite Reihe von etwa 50 % bis ±82 % Selen in die dritte übergehen, von ±87—100 % Selen. Aus den geschmolzenen

Mischungen setzen sich also beim Erstarren wahrscheinlich 3 Reihen von Mischkrystallen ab, welche sofort nach dem Erstarren möglich sind innerhalb folgender Grenzen:

erste Reihe 0—27 % Selen,
zweite Reihe 50—82 % Selen,
dritte Reihe 87—100 % Selen.

Das System Schwefel und Selen sollte also das erste Beispiel eines Erstarrungstypus sein, welches Prof. Bakhuis Roozeboom als möglich erachtete in seiner Ableitung der Erstarrungstypen von Mischkrystallen.

Das Eigentümliche dieses Falles besteht in dem Auftreten von einem dritten Typus zwischen zwei isodimorphen Reihen an den beiden Enden der Mischungsreihe. Solche Fälle sind umsomehr zu erwarten, als die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Modifikation der Komponenten des Systems mehr von einander abweichen. Und dies findet in starkem Maſse bei Schwefel und Selen statt, während bei den meisten anderen bisher untersuchten Fällen groſse Analogie besteht in der Auffolge der Modifikationen bei den Komponenten.

Die Grenzen der Reihen, welche neben einander bestehen können, also die von 27 % und 50 % und die von 82 % und 87 %, sind bei Temperaturerniedrigung natürlich verschiebbar. Diese Verschiebungen sind in der Figur durch die Kurven EN, FO und GI, HK angegeben. Wenn diese Kurven zu bestimmen wären, so würde man für jede Temperatur die Grenzen der Reihen kennen.

GI und HK sind ganz unbekannt, ebenso FO, allein EN ist einigermaſsen bestimmt, weil die Mischkrystalle der ersten Reihe bei Temperaturerniedrigung unterhalb 95.5° (Umwandlungspunkt des Schwefels) auch transformiert werden. Diese Umwandlungen werden im nächsten Abschnitt besprochen.

§ 3. Umwandlungen in den festen Phasen.

Schwefel hat, wie bekannt, einen Umwandlungspunkt bei 95.5°, von monoklin in rhombisch bei Temperaturerniedrigung. Zunächst wurde untersucht, wie dieser Umwandlungspunkt sich durch Hinzufügung von Selen ändert.

Zur Bestimmung dieser Umwandlungen war das Dilatometer wieder am besten zu verwenden, weil die Umwandlungen mit be-

trächtlicher Volumänderung verlaufen und besonders weil sie langsam fortschreiten und Verzögerungen zeigen. Als Flüssigkeit wurde abermals Paraffinöl benützt.

Bei einem ersten Versuch, worin die Temperatur ziemlich rasch erhöht wurde, bei einer Mischung von 2.05 Atomprozenten an Selen, zeigte sich, dafs sich bei 100° eine Umwandlung in 45 Minuten vollzog. Mittels der dabei beobachteten Volumänderung konnte nun das Dilatometer durch Abkühlung in einen Zustand gebracht werden, wobei die feste Mischung zur Hälfte umgewandelt war und jetzt wurde successiv bei mehreren Temperaturen die Geschwindigkeit der Umwandlung in der einen oder anderen Richtung bestimmt, um so die Temperatur oder Temperaturen zu bekommen, wobei die Umwandlung nicht fortschreitet.

Folgende Resultate wurden erhalten.

1. Dilatometer mit einer Mischung von 2.05 Atomprozenten an Selen.

Temp. in °	Umwandlung	Geschwindigkeit (Volumänderung)
90	Monoklin → Rhomb.	±0.23 mm pro Minute
92	„ ——→ „	sehr klein etwa, 2 in 24 Stunden
93	„ ← → „	0
94	„ ←– „	1 pro Stunde
95	„ ←—— „	2 in 1 Stunde

Das Umwandlungsgebiet liegt also in der Nähe von 93° bis 93.5°. Dieses Gebiet ist hier natürlich noch sehr klein und die Grenzen sind nicht genau anzugeben. Die Umwandlungstemperatur des Schwefels ist durch 2.05 % Selen um 1.5° erniedrigt.

Jetzt wurde ein Dilatometer mit einer Mischung von 4.25 Atomprozenten Selen gefüllt. Sie war bei 100° krystallinisch gemacht und dann 24 Stunden auf 25° gehalten. Bei Erhitzung zeigte sich bei 100° eine schnelle Umwandlung, welche aber bei 80° ziemlich schnell rückgängig gemacht werden konnte. Die Mischung wurde etwa zur Hälfte umgewandelt und zeigte bei verschiedenen Temperaturen folgendes:

(S. Tabelle 2, S. 207.)

Das Umwandlungsgebiet liegt also etwa zwischen 91—93°.

3. In der nämlichen Weise wurde jetzt ein Dilatometer mit einer Mischung von 7 Atomprozenten an Selen untersucht. Es

2. Dilatometer mit 4.25 Atomprozenten an Selen.

Temp. in °	Umwandlung	Geschwindigkeit in mm pro Minute
85	Monoklin ⟶ Rhomb.	3
87	„ ⟶ „	2
89	„ ⟶ „	1/10
91	„ ⟶ „	sehr klein
93	„ ⟷ „	0
94	„ ⟵ „	sehr klein
95	„ ⟵ „	±1

zeigte sich, dafs bei 95° noch keine, aber bei 100° eine schnelle Umwandlung sich vollzog, welche bei 60° in umgekehrter Richtung zurück ging. Diese Mischung wurde bei 98° zur Hälfte umgewandelt und gab folgendes Resultat:

Temp. in °	Umwandlung	Geschwindigkeit (Volumänderung) in mm pro Minute
75	Monoklin ⟶ Rhomb.	0.55
80	„ ⟶ „	0.46
83	„ ⟶ „	0.06
85	?	vielleicht noch eine geringe Volumabnahme
86	0	0
87	„ ⟵ „	sehr klein
88	„ ⟵ „	0.03
90	„ ⟵ „	0.07
92	„ ⟵ „	0.7

Keine Umwandlung findet also statt zwischen 83° und 86°.

4. Eine Mischung von 9.2 Atomprozenten Selen konnte bei 90° zur Hälfte umgewandelt werden und zeigte bei 85° keine Umwandlung, bei 83° und 86° waren Volumänderungen zu beobachten.

Dilatometer mit 9.2 Atomprozenten an Selen.

Temp. in °	Umwandlung	Geschwindigkeit
83	Monoklin ⟶ Rhomb.	2 in 30 Minuten
85	0	0
86	„ ⟵ „	2 in 60 Minuten

5. Jetzt wurde ein Gehalt von 12.1 Atomprozenten an Selen untersucht. Diese Mischung, welche zuerst bei 90° nur eine kleine Volumzunahme zeigte, wurde einige Tage auf 60° gehalten, weil sie vielleicht zum Teil noch monoklin war. Sie zeigte dann auch wirklich eine beträchtliche Volumabnahme, welche bei 90° glatt wieder rückgängig gemacht werden konnte.

Nachdem sie zur Hälfte umgewandelt war, gab sie folgendes Resultat:

Mischung von 12.1 Atomprozenten an Selen.

Temp. in °	Umwandlung	Geschwindigkeit in mm pro Minute
67	Monoklin ⟶ Rhomb.	1/8
72	„ ⟶ „	0.05
76	„ ⟶ „	sehr klein
78	0	0
80	0	0
83	„ ⟵ „	sehr klein
85	„ ⟵ „	0.1
87	„ ⟵ „	0.3

Bei dieser Mischung besteht also eine ziemlich grofse Temperaturstrecke, in welcher keine Umwandlungen wahrnehmbar ist. Die Grenzen sind etwa 76° und 82°.

6. Nächstes Dilatometer wurde gefüllt mit einer Mischung von 17.6 Atomprozenten an Selen. Eine derartige Mischung krystallisiert schon ziemlich schwer. Deshalb wurde sie zuvor während 24 Stunden auf 60° erhitzt und dann 48 Stunden auf 25°.

Es konnte nun bei dieser Mischung keine Umwandlung konstatiert werden bei 80°, 100° und selbst bei 108°. Auch bei niedrigeren Temperaturen wie 60° und 25° zeigte sich keine Volumänderung. Oberhalb 108° fing eine Gasentwickelung an und auch würde man hier alsbald das Schmelzgebiet erreicht haben.

Zum Schlufs sei erwähnt, dafs die Mischung von 20 Atomprozenten Selen, welche zur Bestimmung der Schmelzlinie angewandt wurde, damals eine Volumzunahme zeigte bei 100°, die ich aber nicht rückgängig habe machen können bei verschiedenen Temperaturen. Es würde diese Volumzunahme eine Umwandlung zeigen können, von der Art, wie die in diesem Abschnitt besprochenen, allein sie ist einigermafsen unsicher, weil sie sich nur einmal gezeigt hat und nur in einer Richtung.

Mischungen von 40 % und 65 % Selen zeigten überhaupt keine Umwandlungen bei sehr verschiedenen Temperaturen. Die Umwandlung in der festen Phase hat sich also nur wahrnehmbar gemacht bis zu 12 Atomprozenten Selen.

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen:

Zusammensetzung der Mischungen	Umwandlungsgebiet
2.05 Atomproz. Se	93.5°
4.25 „ „	91—93°
7 „ „	83—86°
12 „ „	76—82°

In der Figur III werden diese Temperaturen angegeben durch die Kurven *PM* und *PN*.

Die monoklinen Mischkrystalle der ersten Reihe (0—27 % Se), welche sich aus der Schmelze absetzen, wandeln sich bei Abkühlung bis an die Kurve *PN* in rhombische Michkrystalle um und diese Umwandlung wird vollständig auf der Linie *PM*. Die Genauigkeit dieser Begrenzungen ist jedoch nicht sehr grofs.

Die Kurve *PN* mufs sich fortsetzen, bis sie die Kurve *EN* schneidet, welche letztere die Grenze angiebt von monoklinen Mischkrystallen, welche zusammen mit Krystallen der zweiten Reihe möglich sind. Bei Abkühlung würde ihre Konzentration sich von *E* bis *N* verschieben und bei weiterer Temperaturerniedrigung würde folgende Umwandlung stattfinden:

$$\underset{\text{erste Reihe}}{\text{Mischkrystalle } N} \longrightarrow \underset{\text{vierte Reihe}}{\text{Mischkrystalle } M} + \underset{\text{zweite Reihe.}}{\text{Mischkrystalle } O}$$

Auch die Mischkrystalle mit Konzentrationen zwischen *N* und *O* würden bei der nämlichen Temperatur eine Umwandlung zeigen müssen, weil diese alle Konglomerate sind von Mischkrystallen *N* mit Mischkrystallen *O*, und erstgenannte eine Umwandlung erleiden.

In früher untersuchten Beispielen von Salzgemischen war eine dergleiche Temperatur, welche für eine ganze Reihe von Krystallen dieselbe war, vielfach genau zu bestimmen. Bei Schwefel und Selen jedoch war keine Umwandlung zu beobachten bei Mischungen mit mehr als 12 % Selen, es ist deswegen die Temperatur 75° der Horizontallinie *MNO* nur annähernd bekannt. Die Mischung von

12 % Selen zeigte aber bei 76° eine Umwandlung, und die Temperatur ist demnach nicht höher als 75°.

Der Punkt *N* würde etwa einer Zusammensetzung von 17 Atomprozenten Selen entsprechen, was bedeutet, dafs die monoklinen Mischkrystalle, welche neben Krystallen der zweiten Reihe möglich sind, von 103—75°, ihre Zusammensetzung abändern von 27—17 % Selen. Das Gebiet der monoklinen Mischkrystalle der ersten Reihe ist also bestimmt durch die Figur *AENP*.

Wir haben den Punkt *M* bei 12 % Selen angenommen; er könnte aber einem etwas höheren Gehalte entsprechen. Die Lage des Punktes *O* ist thatsächlich ganz unbekannt. Man hat aber bisher gefunden, dafs bei allen Konglomeraten von zwei Arten Mischkrystalle bei Temperaturerniedrigung die Konzentration der Mischgrenzen auseinander gehen, deshalb haben wir auch jetzt angenommen, dafs die Linie *FO* bei Temperaturerniedrigung sich nach rechts verschiebt.

Es würden also bei ±75° neben einander möglich sein: rhombische Krystalle mit ±12 % (vierte Reihe) und monokline Krystalle mit ±51 % Selen (zweite Reihe).

Auch diese beiden Grenzen werden sich bei niederen Temperaturen wahrscheinlich wieder von einander entfernen, wie in der Figur durch die Linien *MQ* und *OR* angedeutet wird. Es ist noch versucht, dieselben durch Löslichkeitsversuche fest zu legen.

§ 4. Löslichkeitsbestimmungen.

Bei dem Versuch, die Mischfähigkeitsgrenzen der verschiedenen Krystallarten bei niederer Temperatur zu bestimmen, indem man Gleichgewichte untersucht zwischen Lösungen und den aus diesen abgesetzten Krystallen, stiefs auch ich auf die grofse Schwierigkeit, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Viele Flüssigkeiten wurden untersucht; am besten war Schwefelkohlenstoff, doch löst amorphes Selen sich nur bis zu einem Teil in tausend Teilen CS_2 auf.

Sehr merkwürdig ist es aber, dafs Schwefelselenmischkrystalle sehr viel löslicher sind; ja selbst, dafs man leicht Lösungen erhält mit zu 1 Gewichtsprozent an Selen. Besonders die krystallisierten Mischungen mit 30 à 40 Atomprozenten an Selen lösen sich ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff. Diese Mischungen sind wahrscheinlich Konglomerate von Mischkrystallen der ersten und der

zweiten Reihe, oder der vierten und der zweiten Reihe, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur umgewandelt sind.

Eine dieser beiden Arten von Krystallen, oder auch beide müssen also eine ziemlich grofse Löslichkeit zeigen in Schwefelkohlenstoff. Eine gesättigte Schwefellösung in Schwefelkohlenstoff löst dagegen nur wenig mehr an Selen, als reiner Schwefelkohlenstoff.

Es ist mir nicht gelungen, ein besseres Lösungsmittel zu finden, obgleich viele Flüssigkeiten zu diesem Zweck untersucht sind. Die meisten lösen Selen nur sehr wenig oder reagieren damit chemisch, wie Monobrombenzol und Schwefelchlorür.

Deswegen habe ich ebenso wie KUNTZE als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff angewandt. Es wurde dieser zuvor über Chlorcalcium und Kalomel destilliert.

Die Analyse der Lösungen wurde in der Weise ausgeführt, dafs der Schwefelkohlenstoff abgedampft und der Rückstand während kurzer Zeit auf 110° erhitzt wurde. Dieser Rückstand wurde, ebenso wie die Mischkrystalle, mit Brom und Wasser oxydiert. Dieses Oxydationsmittel giebt auch bei Mischungen mit hohem Schwefelgehalt keine Schwierigkeiten.

Aufserdem wirkt es viel rascher als das von BETTENDORF und VOM RATH angewandte Königswasser.

Es wurden die Mischungen mit Brom übergossen und nachher etwas Wasser zugefügt. Bei schwefelreichen Krystallen hat es sich bewährt, Alkohol in nicht zu grofser Menge hinzuzufügen unter Abkühlung mittels Eiswasser. Es gelang in dieser Weise immer, mit Wasser eine völlig klare Lösung zu erhalten von dunkelroter Farbe. Diese Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und mit schwefliger Säure versetzt, meistens wurde sie einige Augenblicke ganz farblos, aber alsbald rot und das amorphe Selen schied sich rasch ab. Dann wurde aufgekocht, bis das Selen völlig schwarz geworden war, und abfiltriert.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nun in folgender Weise ausgeführt.

Aus Schwefelselenmischkrystallen von etwa 33 Atomprozenten an Selen wurde eine Lösung in Schwefelkohlenstoff bereitet, welche 0.7—1 % an Selen und 1—2 % an Schwefel enthält. Zu dieser Lösung wurden verschiedene Mengen Schwefel zugefügt und die Lösungen eingeengt, bis Selengehalte erhalten waren von 1—5 Gewichtsprozenten an Selen. Zu diesem Zweck wurde der Schwefelkohlenstoff einfach abdestilliert, bis die gewünschte Konzentration

erreicht war. Dann wurde die Lösung in zwei Flaschen von je etwa 80 ccm Inhalt gebracht, und diese während 8 Tage bei 25° im Thermostat geschüttelt.

Die Lösungen wurden dann analysiert, ebenso wie die abgesetzten Krystalle. Diese letzten wurden abfiltriert in mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigter Luft, weil man sonst eine Verdampfung der Mutterlauge zu befürchten hätte. Die Krystalle wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und nachher getrocknet.

Mittels einiger vorläufigen Bestimmungen wurde die Löslichkeitskurve annähernd bekannt. Jetzt wurden Lösungen mittels krystallinisch gemachten Mischungen dargestellt, welche so viel an Schwefel und Selen enthielten, dafs sich daraus einige hundert Milligramm Mischkrystalle absetzen konnten. Die mit diesen Lösungen

Löslichkeitsbestimmungen bei 25°.

Nr.	Zusammensetzung der Lösungen			Zusammensetzung der zugehörigen Mischkrystalle		Bemerkungen
	% CS_2	% Se	% S	% Se	% S	
1	43.1	0	56.9	0	100	Homogen
2	43.34	0.66	56	0.57	99.43	„
3	45.1	0.93	53.97	3.54	96.45	„
4	45.13	0.94	53.93	3.17	96.83	„
5	44.98	1.03	53.99	3.81	96.83	„
6	44.97	1.20	53.83	8.17	91.85	„
7	47.84	2.07	50.59	8.69	91.31	„
8	49.54	2.19	48.27	16.4	83.6	Nicht homogen
9	47.62	2.16	50.22	14.20	85.70	„
10	46.12	1.485	52.39	29.35	70.68	Wahrscheinl. nicht homogen
11	46.16	1.486	52.35	37.12	62.87	„
12	58.24	2.35	39.41	55.67	44.93	Homogen
13	64.66	1.58	33.76	68.38	31.62	„
14	58.54	2.40	39.06	55.76	44.23	„
15	76.70	1.998	21.3	57.30	42.70	„
16	81.11	2.4	16.49	58.7	41.3	„
17	88.41	2.17	9.42	61.5	38.5	„
18	94.5	1.5	4	61.5	38.5	„
19	91.38	1.68	6.94	65	35	„
20	99.509	0.49	0	100	0	Löslichk. d. hexagon. Selens
21	99.144	0.856	0	100	0	„ „ amorph. „

gefüllten Flaschen wurden 8 Tage lang geschüttelt bei 25° und bisweilen selbst 2—3 Wochen.

Die vorstehende Tabelle giebt die Resultate in Atomprozenten, so dafs immer die Summe der Molekeln CS_2, S und Se auf 100 gebracht ist. Die angegebenen Lösungen sind diejenigen, welche nach dem Absetzen der Krystalle anwesend waren.

Die Löslichkeit des amorphen Selens zeigte eine langsame Abnahme, z. B. nach 14 Tagen war sie nur 0.60 %. Dabei war auch die Farbe gänzlich verändert, diese war nämlich sehr dunkel geworden; es ist also deutlich, dafs amorphes Selen sich bei 25° in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff langsam in Hexagonales umwandelt.

Die genannten Lösungen waren alle dargestellt aus krystallisierten Mischungen. Es war nicht ohne Interesse zu untersuchen, inwieweit diese Lösungen darzustellen seien mittels Schwefel und Selen und nachheriges Eindampfen der auf diese Weise erhaltenen selenarmen Lösungen.

So wurde nächste Lösung erhalten:

Nr.	Zusammensetzung der Lösung			Zusammensetzung der Mischkrystalle	
	% CS_2	% Se	% S	% Se	% S
22	88.58	0.061	11.36	91.10	8.9

Auch hier ist die Zusammensetzung in Atomprozenten berechnet. Die erhaltenen Krystalle sahen ganz anders aus, als die aus den vorher genannten Lösungen. Während diese letzten gelb oder rot aussahen, hatten die anderen eine bläulich schwarze Farbe und waren der ersten Selenmodifikation ganz ähnlich.

Die Mischkrystalle aus den 7 ersten Versuchen waren homogen und gehörten zur zweiten Schwefelform. Die Krystalle der Versuche 8 und 9 waren nicht homogen, aber bestanden zum gröfsten Teil aus gelben der zweiten Schwefelmodifikation, daneben aber aus einigen dunklen Krystallen von roter Farbe. Es wurde versucht, inwieweit diese zwei Krystallarten zu trennen seien, zu welchem Zweck sie pulverisiert in eine schwere Flüssigkeit gebracht wurden mit einem Volumgewicht, gelegen zwischen demjenigen der verschiedenen Krystallarten. Dazu wurde die THOULET'sche Flüssigkeit angewandt (bekanntlich eine Lösung von HgJ_2 in KJ).

Die leichteren enthielten

Versuch 8: 13.07 Atomprozent Se
„ 9: 12.49 „ Se.

Da es jedoch in beiden Versuchen nicht gelang, die roten Krystalle völlig von den gelben zu trennen, entweder durch die starke Durchwachsung oder auch wegen zu geringem Unterschiede im spezifischen Gewicht, so ist jedenfalls der Grenzgehalt der Mischkrystalle nach dem rhombischen Schwefel unterhalb 12.49 Atomprozent Se zu setzen. Weil die Krystallisation mit 8.69 % noch homogen war, wäre diese Grenze also in der Nähe von 10 Atomprozent Se anzunehmen[1] — ein Wert, der ungefähr stimmt mit demjenigen, zu welchem wir in dem vorigen Paragraphen kamen.

Wenn in den Versuchen 8 und 9 beide Krystallarten ein wirkliches Gleichgewicht erreicht hätten, sollten die gelbroten die Grenzmischkrystalle der zweiten Reihe dargestellt haben. Sie waren in diesen Versuchen aber in geringer Menge anwesend, um genau getrennt und analysiert werden zu können.

Bei den Versuchen 10 und 11 wurden sie dagegen in der Hauptsache bekommen. Doch befanden sich einige hellgelbe daneben. Wenn letztere nicht durch eine Verdampfung des Lösungsmittels bei der Abtrennung desselben entstanden, sondern wirklich vom Anfang anwesend wären, so würde man in der gelbroten wieder die Grenzgehalte der Mischkrystalle der zweiten Reihe bekommen haben, und dieser Gehalt wäre also noch gröfser als 37 Atomprozent Se. Aus sofort zu nennenden Ursachen betrachten ich aber diesen Wert als ganz unsicher; auch stimmt er nicht mit dem in dem vorigen Paragraphen abgeleiteten, welcher höher als 50 % war.

Zu welcher Krystallform die dunkeln Krystalle gehören, habe ich nicht mit Sicherheit bestimmen können; dazu waren die Krystalle zu klein und zu verwachsen. Diejenigen der Versuche 12—19, welche homogen waren, gehörten wohl alle zur zweiten Selenform, oder einzelne zur dritten Schwefelmodifikation, diese beiden Arten sind aber monoklin und zumal bei solchen kleinen Krystallen wenig verschieden.

Kuntze hat Krystalle der dritten Schwefelmodifikation mit 0 bis 40 Atomprozent an Selen bekommen. Er hat dabei zur Seite

[1] Kuntze fand 10.95 und Bettendorf 16.12 Atomprozent Se als Normalgehalt in dieser Art Mischkrystalle. Es ist aber fraglich ob sie wahres Gleichgewicht bekommen haben, weil sie bei ihren Versuchen nicht schüttelten.

der selenarmen Krystalle gewifs die Gleichgewichtsgrenze überschritten; vielleicht auch nach der anderen Seite. Es ist aber immerhin möglich, dafs die Krystalle meiner Versuche 10 und 11 zu diesem Typus gehörten. Eine graphische Darstellung wird die Übersicht dieser Löslichkeitsbestimmungen sehr erleichtern. Fig. IV zeigt die Zusammensetzungen der Lösungen mit zugehörigen Krystallen. Punkte im rechtwinkligen Dreieck geben Lösungen an, deren Selengehalt auf die Horizontalaxe und deren Schwefelgehalt auf

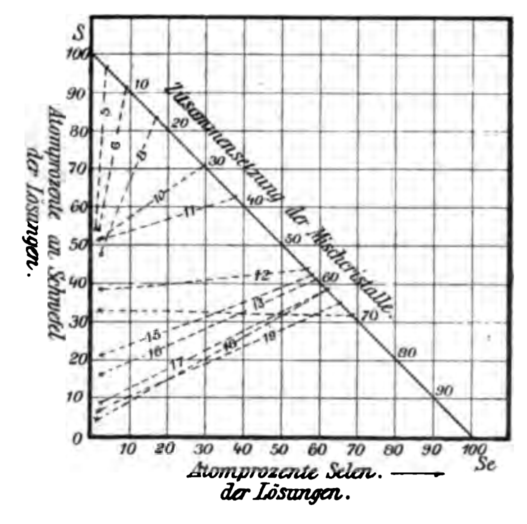


Fig. IV.

der Vertikalaxe in Atomprozenten gemessen wird. Die Zusammensetzung der Mischkrystalle wird auf der dritten Seite abgemessen. Weiter sind die Punkte der Lösungen und der zugehörigen Mischkrystalle mittels Linien verbunden.

Die Figur I (Seite 189) zeigt einige Bestimmungen Kuntze's n. l. diejenigen mit Mischkrystallen der dritten Schwefelmodifikation und der zweiten Selenmodifikation. Man sieht also, dafs Kuntze Krystalle, ähnlich denjenigen aus meinen Versuchen 10 und 11 erhielt, aber aus Lösungen mit weit kleinerem Schwefelgehalt.

Es ist dies wieder ein Beweis, wie schwierig sich das Gleichgewicht einstellt. Dasselbe erhellt aus meinen Versuchen 11 und 12 zusammen mit 14—19. Man sieht ja sogleich, dafs diese niemals wahre Gleichgewichtszustände gewesen sind.

Krystalle und Lösungen der Versuche 14—19 kommen im grofsen und ganzen mit den Krystallen der zweiten Selenmodifikation, welche von KUNTZE erhalten wurden, überein.

Krystalle und Lösungen aus den Versuchen 12 und 13 weichen wieder ganz ab und die dazugehörigen Mischkrystalle haben wahrscheinlich nicht der dritten Schwefelmodifikation zugehört, weil weder BETTENDORF und VOM RATH noch KUNTZE je einen so hohen Selengehalt bei diesem Typus erreicht haben. Aus allen diesem erhellt, dafs meist kein endgültiges Gleichgewicht eingetreten ist.

Die Mischkrystalle, aus schwefelarmen Lösungen erhalten, gehören gewifs zur zweiten Selenform. KUNTZE hat Krystalle dieser Art erhalten mit 46.83—100 Atomprozenten, wiewohl in seinen mitgeteilten Versuchen keine genannt werden mit über 78 %.

Ich habe mit den Lösungen aus krystallisierten Mischungen mit etwa 33 Atomprozenten an Selen dargestellt, keine Mischkrystalle mit über 68 Atomprozenten an Selen der zweiten Selenmodifikation erhalten. Lösungen mit weniger Schwefel können dargestellt werden durch gesondertes Lösen von Schwefel und Selen. Die oben mitgeteilte Lösung Nr. 22 ist auf diese Weise gemacht, ebenso die folgende, wobei mehr Schwefel in Lösung gebracht wurde.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung			Zusammensetzung der Mischkrystalle	
	% CS_2	% Se	% S	% Se	% S
23	47.78	0.12	52.1	93.0	7.0

Die Lösung am Ende des Versuches enthält bei dieser Weise von Darstellung immer sehr wenig Selen, die abgeschiedenen Krystalle bestehen aus fast reinem Selen, sie gehören zum ersten Selentypus.

Wir wissen schon, dafs die Krystalle mit so hohem Selengehalt nur in dieser Modifikation stabil sind. Auch die in dieser Weise dargestellten Lösungen treten offenbar nur sehr langsam ins Gleichgewicht mit den Krystallen, was besonders ersichtlich wird, wenn wir in der Figur die Linie, welche die Zusammensetzungen der Lösung und der Krystalle verbindet, gezogen denken.

Man sieht also, dafs man nicht dieselben Krystalle bekommt aus Lösungen von derselben Zusammensetzung, deren die eine mit krystallinisch gemachten Mischungen dargestellt ist, und die andere

aus Schwefel und Selen. Es würde daher vielleicht über den wahren Zustand dieser Lösungen etwas an den Tag gebracht werden, wenn man zwei identische Lösungen darzustellen versuchte, die eine mittels krystallinischer Mischung, die andere aus Schwefel und Selen, und wenn man den Molekularzustand dieser beiden Lösungen z. B. mittels Siedepunktserhöhung untersucht. Vielleicht würde sich zeigen, dafs die Elemente Schwefel und Selen in solchen Lösungen in ganz verschiedenem Zustande anwesend sind, als Ursache für die fremden mit diesen Lösungen erhaltenen Resultate.

Auf dem Wege der Löslichkeitsbestimmungen werden nur dann die Mischgrenzen der verschiedenen Krystallreihen festgestellt werden können, wenn es gelingt, ein besseres Lösungsmittel herauszufinden, welches mehr Selen zu lösen im stande ist. Wir haben jetzt auf diesem Wege nur die Mischgrenze von Krystallen der zweiten Schwefelmodifikation annähern können und dafür etwa 10 % Selen gefunden.

In Vereinigung mit den Ergebnissen von § 3 kommen wir also zu folgenden Resultaten:

Zusammenfassung.

1. Geschmolzenes Selen und flüssiger Schwefel sind in jedem Verhältnis mischbar. Die geschmolzene Masse ist aber, sobald der Selengehalt etwa 10 Atomprozent übersteigt, schwierig zur Krystallisation zu bringen. Sogar bei ziemlich langsamer Abkühlung erstarrt die Mischung amorph, und besonders die selenreichen Mischungen können nur nach stundenlangem Erhitzen in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen völlig krystallinisch gemacht werden.

2. Die krystallinisch gewordenen Mischungen bilden höchstwahrscheinlich immer nur Mischkrystalle, wie sich aus den Schmelzlinien ergeben hat; keine Andeutung für eine chemische Verbindung wurde gefunden.

3. Aus den geschmolzenen Mischungen bilden sich 3 Reihen von Mischkrystallen:

a) Eine Reihe monokliner Mischkrystalle (vom monoklinen Schwefeltypus) mit 0—27 Atomprozenten Selen.

b) Eine Reihe monokliner Mischkrystalle (dritte Schwefelmodifikation?) mit etwa 50—82 Atomprozenten Selen.

c) Eine Reihe von hexagonal-rhomboëdrischen Mischkrystallen (metallischer Selentypus) mit ±87—100 Atomprozenten Selen.

4. Bei den Krystallen der ersten Reihe hat sich gezeigt, dafs sie unterhalb gewisser Temperaturen eine Umwandlung erleiden in rhombische Mischkrystalle, ähnlich der Umwandlung des monoklinen Schwefels in der rhombischen Modifikation. Diese Temperaturen liegen zwischen 95.5° und ±75°.

Bei den beiden anderen Reihen von Mischkrystallen hat sich keine dergleiche Umwandlung gezeigt.

5. Bei gewöhnlicher Temperatur bestehen:

a) Eine Reihe rhombischer Mischkrystalle mit 0—±10 Atomprozenten Selen;

b) eine Reihe Mischkrystalle der zweiten Reihe mit 55 bis 75 Atomprozenten Selen;

c) eine Reihe von Mischkrystallen der dritten Reihe (hexagonaler Selentypus) mit 90—100 Atomprozenten Selen.

Alle diese Grenzen sind nur ziemlich rohe Annäherungen.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1902.

Die Berechnung von Atomgewichten.

Von

F. W. Clarke.[1]

Bei der üblichen Art der Auswertung von empirischen Daten für die Bestimmung von Atomgewichten kann man je nach der Methode der Berechnung verschiedene Resultate erhalten. Veranlaſst wird dies dadurch, daſs die Versuchsergebnisse nicht absolute Werte, sondern mit Fehlern behaftet sind, die verteilt werden sollten, was aber gewöhnlich nicht geschieht. In den meisten Fällen besteht Neigung, sämtliche Fehler — seien sie nun zufällige oder systematische — auf die zuletzt bestimmte Konstante anzuhäufen, ein Verfahren, welches offenbar unwissenschaftlich genannt zu werden verdient. Zur Erläuterung diene z. B. das Verhältnis

$$CaF_2 : CaSO_4,$$

auf dem unsere Kenntnis vom Atomgewicht des Fluors hauptsächlich basiert. Die eigentlichen Versuchsdaten sind mit gewissen Beobachtungsfehlern behaftet; ihre Auswertung geschieht mit Hilfe angenommener Werte für die Atomgewichte von Calcium, Schwefel und Sauerstoff, die ihrerseits wieder mehr oder weniger genau sind; alle diese Fehler häufen sich nun in dem schlieſslichen Resultat der Rechnung an. Nimmt man Sauerstoff als Grundlage der Atomgewichte, so daſs in dessen Atomgewicht ein Fehler nicht vorhanden sein kann, so wird das Atomgewicht des Fluors die aktuellen Versuchsfehler nebst den Ungenauigkeiten in den Atomgewichten von Calcium und Schwefel enthalten, und ob die verschiedenen Fehler sich kompensieren oder nicht, läſst sich durchaus nicht entscheiden. Überdies übt jeder Fehler seinen maximalen Einfluſs aus, dessen Gröſse kaum geschätzt werden kann.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

Wenn man von den wenigen abweichenden Stimmen absieht, herrscht im allgemeinen die Ansicht, dafs die Untersuchungen von STAS über die wichtigeren Atomgewichte eine derartige Genauigkeit besitzen, wie sie die jetzt verfügbaren Hilfsmittel der Experimentalchemie zu erreichen gestatten. Und trotzdem treten sogar hier Abweichungen auf, die die gewöhnliche Berechnungsmethode nicht aufzuheben vermag. Die von STAS bestimmten Verhältnisse sind von verschiedenen Autoren diskutiert worden, speziell von STAS selbst, sodann von OSTWALD, von THOMSEN und von VAN DER PLAATS; die Resultate der verschiedenen Berechnungen sind je nach der benutzten Rechnungsweise verschieden. VAN DER PLAATS[1] besonders hat diese Thatsache dadurch illustriert, dafs er zwei Berechnungen ausführte, wobei er einmal den Experimentaldaten gleich grofses Gewicht beilegte (A) und das andere Mal ihr Gewicht dem Quadrat ihres wahrscheinlichen Fehlers umgekehrt proportional setzte (B). In der folgenden Tabelle sind die Resultate der verschiedenen Berechnungen zusammengestellt.

	STAS	OSTWALD	THOMSEN	VAN DER PLAATS (A)	V. D. PLAATS (B)
Ag	107.930	107.9376	107.9299	107.9202	107.9244
Cl	35.457	35.4529	35.4494	35.4516	35.4565
Br	79.952	79.9628	79.9510	79.9407	79.9548
J	126.850	126.8640	126.8556	126.8445	126.8494
Na	23.043	23.0575	23.0543	23.0453	23.0443
K	39.137	39.1361	39.1507	39.1414	39.1403
N	14.044	14.0410	14.0396	14.0421	14.0519
S	32.074	32.0626	32.0606	32.0576	32.0590
Li	7.022	7.0303	7.0307	7.0273	7.0235
Pb	206.926	206.911	206.9042	206.9089	206.9308

Die Differenzen, die sich so zeigen, sind gering, sie betragen al doch beim Brom mehr als zwei Einheiten der zweiten Dezim und das bedeutet eine Unsicherheit, die gröfser ist, als allgem bekannt. Diese Unsicherheit beeinflufst alle anderen Bestimmun die von dem Atomgewicht des Broms abhängig sind und desw sollte sie merklich vermindert werden. Beim Schwefel und Stickstoff sind die Abweichungen verhältnismäfsig noch bedeute

Unter Berücksichtigung der Thatsache, dafs die soger Bestimmung der Atomgewichte nichts anderes ist, als die Messung chemischer Verhältnisse, soll nunmehr die Behan

[1] *Compt. rend.* 116, 1362.

weise der letzteren betrachtet werden. In dem oben genannten Falle, beim Verhältnis von Calciumfluorid und Calciumsulfat ist die gewöhnliche Berechnungsmethode offenbar fehlerhaft und doch ist sie — bei den vorhandenen Daten — die einzig anwendbare. Mit hinreichenden Versuchsdaten sollte das Verhältnis wenigstens über drei Atomgewichtszahlen Aufschlufs geben, nämlich über die Atomgewichte von Fluor, Calcium und Schwefel. Hierbei würden dann die Versuchsfehler in drei Teile verteilt und nicht auf einen Faktor gehäuft. Das heifst, dieses Verhältnis sollte mit anderen Verhältnissen derart kombiniert werden, dafs verschiedene Atomgewichte gleichzeitig berechnet würden, wobei alle Fehler so verteilt werden, dafs ihr Einflufs auf ein Minimum herabgedrückt wird. Bei einigen Gruppen von Verhältnisbestimmungen sind derartige Berechnungen bereits ausführbar und VAN DER PLAATS Reduktion der STAS'schen Untersuchungen ist hierfür eine gute Illustration. In diesem Falle wurden 23 Verhältnisse, mit den Atomgewichten von 10 Elementen, in eine Gruppe normaler Gleichungen zusammengefafst, und die letztere wurde dann ein für allemal gelöst. Die Berechnung stützte sich auf die Methode der kleinsten Quadrate und dies ist das einzige Verfahren, das allen Bedingungen entspricht. Sind genügend Daten von hinreichender Genauigkeit vorhanden und ist die Methode der kleinsten Quadrate auf das fragliche Problem anwendbar, so ist mit ungenügender Augenfälligkeit oder mit zweifelhaften Messungen keine Lösung zufriedenstellend. Die mathematischen Operationen sind wohl bekannt; Sache der Chemiker ist es daher, für ihre Anwendnng geeignetes Material zu beschaffen.

Um diese Überlegungen zu illustrieren, habe ich dreifsig Verhältnisse zusammengestellt, die die Atomgewichte von Silber, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Natrium nnd Kalium einschliefsen, und zwar in sieben normalen Gleichungen, in denen die genannten Konstanten als die unbekannten Gröfsen auftreten. Die Verhältnisse finden sich auf Seite 53 und 70 meiner „Recalculation of the Atomic WEIGHTS"; sie umfassen aufser den Untersuchungen von STAS noch Bestimmungen von BERZELIUS, PENNY, PELOUZE, MARIGNAC, DUMAS, GERHARDT, MAUMENÉ, TURNER, MILLON, HUNTINGTON, RICHARDS, RAMSAY und ASTON, HARDIN, THOMSEN und HIBBS. Kurz, alle Bestimmungen der fraglichen Verhältnisse, die bis 1897 ausgeführt wurden, sind zur Berechnung herangezogen worden, damit der Einflufs einer solchen Kombination deutlich in die Erscheinung träte. Als Grundlage der Berechnung dienen die Werte O = 16 und H = 1.0079, die

als bekannt vorausgesetzt wurden. Ich persönlich ziehe die Wasserstoffeinheit als Ausgangspunkt vor, doch sollten hier — wie bereits erwähnt — die Resultate mit denen anderer Autoren verglichen werden.

Um die Rechnungsweise klarzulegen, sollen zunächst ein oder zwei Verhälnisse getrennt betrachtet werden. Beispielsweise kann das Verhältnis

$$Ag:Br::100:74.080$$

geschrieben werden $100 Br = 74.080 Ag$, wenn die Symbole Br und Ag die entsprechenden Atomgewichte bedeuten. Ebenso kann man das Verhältnis

$$KClO_3:O_3::100:39.154$$

schreiben in Form der linearen Gleichung

$$39.154 K + 39.154 Cl = 2920.608$$

Aus 30 derartigen Gleichungen wurden die 7 Normalgleichungen erhalten, so dafs jedes Verhältnis zur Berechnung jedes darin vorkommenden Atomgewichtes beitrug. Auf diese Weise wurden die Versuchsfehler verteilt und sogar der Einflufs systematischer Fehler wurde vermindert.

Wenn alle 30 Verhältnisse dem Werte und dem Gewichte nach gleich wären, so würde die Bildung der 7 Normalgleichungen eine verhältnismäfsig einfache Sache sein; dies ist aber nicht der Fall. Einige sind sehr genau, andere sind mehr als zweifelhaft und dementsprechend mufs ihr Gewicht bemessen werden. Die strenge Regel lautet, jeder Messung ein Gewicht beizulegen, das dem Quadrat ihres wahrscheinlichen Fehlers umgekehrt proportional ist. Da der letztere nun immer gegeben ist, so wurde die Regel angewendet. Anstatt jedoch jede Gleichung mit ihrem „Gewicht“ zu multiplizieren, was sehr grofse Koëffizienten ergeben haben würde, habe ich sie durch geeignete Faktoren dividiert und so die Koëffizienten auf eine gut zu handhabende Gröfse gebracht. Das Prinzip blieb unverändert, aber seine Anwendung ist etwas ungewöhnlich. Schliefslich wird jedoch das gleiche Resultat gewonnen und jedes subjektive Urteil wird völlig von der Diskussion ausgeschlossen. Jedes Verhältnis bestimmt selbst sein „Gewicht“, wobei jeder persönliche Einflufs aufhört.

Verwendet man jetzt die reguläre Methode der kleinsten Quadrate, so führen die 30 Verhältnisse unter Berüksichtigung ihres Gewichtes

zu den folgenden sieben Gleichungen —, mit den sieben unbekannten Gröfsen:

1. $+ 5251.3245\ Ag - 6726.5755\ Cl - 599.0278\ Br - 143.1342\ J - 1238.429\ N - 1871.5887\ Na - 4417.7167\ K = 28800.227.$

2. $- 6726.5755\ Ag + 12014.6535\ Cl - 24.7644\ Br - 2.8347\ J + 471.803\ N + 3146.9379\ Na + 6758.0443\ K = 41302.978.$

3. $- 599.0278\ Ag - 24.7694\ Cl + 716.8553\ Br + 156.250\ N + 204.082\ Na + 27.72\ K = -230.712.$

4. $- 143.1342\ Ag - 2.8347\ Cl + 129.2642\ J + 0.5536\ K = 868.704.$

5. $- 1238.429\ Ag + 471.803\ Cl + 156.250\ Br + 2954.376\ N - 35.1434\ Na - 334.7707\ K = -76872.85.$

6. $- 1871.5887\ Ag + 3146.9379\ Cl + 204.082\ Br - 35.1434\ N + 3319.6292\ Na = 1919.906.$

7. $- 4417.7167\ Ag + 6758.0443\ Cl + 27.72\ Br + 0.5536\ J - 334.7707\ N + 6748.573\ K = 24505.141.$

Ein Blick auf diese Gleichungen reicht hin, ihre Mängel zu zeigen. Nur die beiden ersten sind vollständig; bei den anderen fehlen 8 Glieder. In der vierten Gleichung, die das Jod darstellt, fehlen die Ausdrücke für Natrium, Brom und Stickstoff, und selbst Kalium ist nur durch einen lächerlich kleinen Koëffizienten vertreten. Manche andere Koëffizienten sind kleiner als sie sein sollten, was darauf hindeutet, dafs diese Daten unzureichend sind. Für eine wirklich zufriedenstellende Berechnung dürfte keiner der 49 Koëffizienten fehlen und alle sollten hinreichende Gröfse besitzen. Überdies sollte jeder Koëffizient die aus mehreren Verhältnissen gewonnenen Data darstellen, was nur zu häufig nicht der Fall ist. Wenn nur Stas' Untersuchungen berücksichtigt worden wären, würden die Gleichungen noch unvollständiger ausgefallen sein, obgleich sogar das Ergebnis der Auflösung für besser gehalten werden könnte.

Beim Lösen der 7 Normalgleichungen wurden die folgenden Werte erhalten:

		Ag	107.9525		
Cl	35.4521			N	14.0527
Br	79.9687			Na	23.0636
J	126.8663			K	39.1573

Diese Zahlen — Chlor ausgenommen — sind beträchtlich höher als irgend einer der Werte, die sich in den aus den Untersuchungen von Stas abgeleiteten Tabellen finden, und doch sind sie mit Stas' Bestimmungen nicht so unvereinbar, wie sie auf den ersten Blick zu sein scheinen. Aus den neu gewonnenen Atomgewichten kann

man den Wert eines jeden der von STAS bestimmten Verhältnisse berechnen und so das Resultat mit den thatsächlich ausgeführten Messungen vergleichen. Dieser Vergleich ist in der folgenden Tabelle vorgenommen, in welcher überall der niedrigste und der höchste Wert der Bestimmungen des grofsen Belgiers aufgeführt wird.

	STAS'		
Verhältnis	niedrigster Wert	höchster Wert	Berechnet
$KClO_3 : O_3$	39.1527	39.162	39.149
$AgClO_3 : O_3$	25.078	25.081	25.078
$AgBrO_3 : O_3$	20.349	20.351	20.346
$AgJO_3 : O_3$	16.972	16.9761	16.972
Ag : Cl	32.841	32.849	32.840
Ag : Br	74.079	74.083	74.078
Ag : J	117.529	117.543	117.520
Ag : KCl	69.099[1]	69.1249	69.114
Ag : KBr	110.332	110.361	110.354
Ag : NaCl	54.2054	54.2093	54.205
Ag : NaBr	95.4383	95.4426	95.440
$Ag : NH_4Cl$	49.592	49.602	49.592
$Ag : NH_4Br$	90.823	90.8317	90.830
$Ag : AgNO_3$	157.463	157.510	157.481
$AgNO_3 : KCl$	43.864	43.885	43.886
$KCl : KNO_3$	135.638	135.655	135.654
$NaCl : NaNO_3$	145.443	145.469	145.458

In zehn von den siebzehn Fällen fallen die berechneten Verhältniszahlen in die Grenzen der bei den STAS'schen Versuchen erhaltenen Werte; in sechs Fällen sind sie niedriger als sein niedrigster Wert und nur in einem Falle ergiebt die Rechnung eine zu hohe Zahl.

In keinem Falle ist die Abweichung grofs; meistens ist sie bemerkenswert gering. Mein Schlufs aus all diesen Betrachtungen ist, dafs diese neuen Zahlen, obgleich sie die bisher für die verschiedenen Atomgewichte angenommenen Werte nicht ersetzen sollen, dennoch der ernsten Beachtung werth sind. Sie dienen zur Exemplifizierung der beschriebenen Rechnungsmethode und sie zeigen, dafs die Daten weiterer Stützen durch neue Bestimmungen bedürfen, welche die Gleichungen vervollständigen und die kleinen Koëffizienten zu einer angemessenen Gröfse anwachsen lassen. Wenn dies geschehen ist, und wenn etwa 50 Verhältnisse an Stelle der verwendeten 30 verfügbar sind, dann wird die Methode der kleinsten Quadrate völlig auf das Problem anwendbar sein, und sie wird dann die wahr-

[1] Ältere Untersuchung, die durch spätere, bessere Messungen ersetzt wurde.

scheinlichsten Resultate ergeben. Für diesen Endzweck sind besonders Verhältnisse wünschenswert, die auf Analysen von Natriumbromat, Natriumjodat, Natriumjodid, Kaliumbromat, Kaliumjodat und Ammoniumjodid basieren. Auch andere Verhältnisse, die Chlor, Brom und Jod mit einander verbinden, sind sehr notwendig; sie dürften auch nicht schwierig zu bestimmen sein. Z. B. wäre das Verhältnis $AgClO_3:AgBr$ leicht zu bestimmen und ebenso das umgekehrte Verhältnis $AgBrO_3:AgCl$.

Betrachtet man das Verhältnis Sauerstoff: Wassertoff als die Basis unseres Atomgewichtssystemes, dann wäre die Bestimmung der besprochenen sieben Konstanten einer ersten Triangulation zu vergleichen. Für diesen Zweck ist keine Genauigkeit zu grofs, keine Arbeit bei der Verfeinerung der Details zu kostbar. Sollen die Atomgewichte von Kohle und Schwefel in das Schema eingeschlossen werden, so dafs 9 Normalgleichungen zu lösen wären, so würde die Zahl der Möglichkeiten stark vermehrt werden und die Resultate der Diskussion könnten zufriedenstellender gestaltet werden. Mit den vorhandenen Daten sind 44 Verhältnisse, darunter gute und schlechte, jetzt verfügbar; ihre Verteilung auf die Normalgleichungen ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen. In dieser stellt jede Horizontalreihe die linke Seite einer Gleichung dar und jede Zahl giebt die Anzahl der Verhältnisse an, die auf einen gegebenen Koëffizienten ihren Einflufs ausüben.

	Ag	Cl	Br	J	N	Na	K	C	S
Ag	31	14	6	4	7	3	5	7	3
Cl	14	20	1	1	9	5	6	—	1
Br	6	1	7	—	1	1	2	—	—
J	4	1	—	5	—	—	2	—	—
N	7	9	1	—	13	2	3	1	—
Na	3	5	1	—	2	7	—	1	1
K	5	6	2	2	3	—	10	—	—
C	7	—	—	—	1	1	—	11	1
S	3	1	—	—	—	1	—	1	4

Dies bedeutet, die Gleichung für Silber würde gebildet werden aus 31 Verhältnissen, die Silber, 14, die Chlor enthalten u. s. w. Die anderen Gleichungen würden alle unvollständig sein, da 24 Ausdrücke fehlen und 18 überdies nur von einem Verhältnis abhängen. Die Herbeischaffung dieser 24 und die Verbesserung der 18 Ausdrücke ist der experimentelle Teil des Problems, und diese Aufgabe ist nicht so grofs, wie sie auf den ersten Blick erscheint. Nimmt

man z. B. an, daſs das Verhältnis AgCNS:AgJ meſsbar wäre, so würden die Beobachtungsfehler sich auf 5 Elemente verteilen, 8 fehlende Koëffizienten würden herbeigeschafft und im ganzen würden 25 Koëffizienten beeinfluſst. Die Lücken in den Gleichungen auszufüllen, ist deswegen leicht, es ist aber weit schwieriger, sie in geeigneter Weise auszufüllen. Zu diesem Zwecke müſsten 40 bis 50 neue Verhältnisse sorgfältig bestimmt werden, so daſs ein System entsteht, das im ganzen 80 bis 100 Verhältnisse umfaſst. Eine derartig groſse Arbeit würde für einen Chemiker kaum zu bewältigen sein, durch Vereinigung mehrerer Forscher aber lieſse sich die Aufgabe in absehbarer Zeit lösen. Die Arbeitsmethoden, die zu beobachtenden Vorsichtsmaſsregeln, die zu überwindenden Schwierigkeiten sind alle wohl bekannt, und diese Betrachtung trägt zur Vereinfachung des Problemes bei. Stas und Marignac haben die Grundlagen gelegt und mit ihren Erfahrungen als Führer müſsten wir im stande sein, den Bau ohne erhebliche Schwierigkeit weiter zu führen.

Washington, U. S. Geological Survey.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1902.

Über die Merkurierung aromatischer Verbindungen.[1]

Von

L. Pesci.

O. Dimroth hat vor kurzem[2] eine Arbeit über die Merkurierung aromatischer Verbindungen veröffentlicht, dessen Inhalt gröfstenteils schon am Ende 1900 in einer gedruckten Monographie mitgeteilt wurde.[3] Er teilt nun mit, dafs er im Jahre 1898 und 1899[4] das Stattfinden einer „seltsamen" Reaktion bewiesen hat, „welche zwischen aromatischen Verbindungen und Salzen des zweiwertigen Quecksilbers eintritt", und zwar, „dafs mit grofser Leichtigkeit Wasserstoff des Benzolkerns durch die Gruppe HgX (X = Säurerest) ersetzt wird und man so zu aromatischen Quecksilberverbindungen gelangt.

Schon im Jahre 1892[5] habe ich das Studium der organischen Quecksilberverbindungen aromatischer Aminen angefangen und nach einer langen Reihe von Versuchen (19 Veröffentlichungen),[6] welche von mir und von meinen Schülern ausgeführt wurden, habe ich 1897 eine zusammenfassende Abhandlung[7] erscheinen lassen, welche Herr Dimroth sicher kennt und in welcher ich auf Seite 210 sagte, dafs der Eintritt des Quecksilbers in den Benzolkern nicht stattfindet, wenn die freien Aniline auf gelbes Quecksilberoxyd reagieren, sondern es gelingt dies nur dann, wenn sie auf die Quecksilbersalze einwirken, oder in Form ihrer Salze mit dem Quecksilberoxyd in

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2032.

[3] Habilitationsschrift, Tübingen 1900.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 2154; **32**, 758.

[5] *Gazz. Chim. Ital.* **22** a, 373.

[6] *Gazz. Chim. Ital.* **22** a, 373; b, 32. 608; **23** b, 521. 529. 534. 544; **24** b, 449. 453. 457. 465; **25** a, 394. 423; **26** b, 54; **27** a, 1. 14. 18. 23. 567.

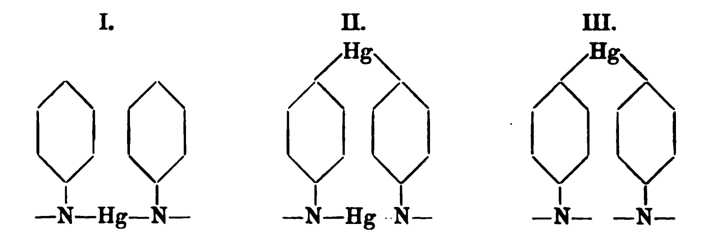
[7] *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 208.

Wechselwirkung kommen. Ich fügte ferner hinzu, dafs den mit dem Quecksilber gebundenen Säureradikalen die Eigenschaft zukommt, Wasserstoff vom Benzolkern abzuscheiden, um die entsprechende Säure zu bilden, und bemerkte dazu, dafs diese Thatsachen an die Beobachtungen TAFEL's[1] erinnern, welche bei einer anderen Gelegenheit gemacht worden sind und auf welche dieser Autor eine Wasserstoffentziehungsmethode begründet hat. Bei dieser Methode, welche zwar nur auf den am Stickstoffringe addierten Wasserstoff Anwendung findet, werden in der That so viele an ein Schwermetall gebundene Säurereste angewandt, als zu entziehende Wasserstoffatome vorhanden sind.

Während nun die ersten Arbeiten von Herrn DIMROTH erst seit 1898 datieren, haben meine Untersuchungen sechs Jahre vorher angefangen und schon im Jahre 1897, also immer noch vor einem Jahre von seinen ersten Versuchen, hatte ich in einer deutschen Zeitschrift die erwähnte seltsame Eigenschaft der Quecksilbersalze hervorheben lassen.

Aufser den von den Anilinen gelieferten Verbindungen habe ich noch andere studiert, von denen einige schon in der zusammenfassenden Abhandlung zitiert sind, während andere später beschrieben wurden.[2]

In der erwähnten Abhandlung habe ich gesagt, dafs die Aniline die folgenden Typen von organischen Quecksilberverbindungen liefern können:



Von den Verbindungen des ersten Typus habe ich das Quecksilberanilin erhalten, indem ich das Anilin mit Quecksilberoxyd in status nascens behandelte.[3]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1620; 27, 824. 826.

[2] *Chem. Ztg.* 23 (1899), 58—59; *Atti Acc. Lincei* [5] 8 (1899), 130; *Gazz. Chim. Ital.* 29 (1899), 394; *Atti Acc. Lincei* [5] 9 (1900), 252; 10 (1901), 362. 413.

[3] *Gazz. Chim. Ital.* 22 a, 373.

Piccini hat ferner nachgewiesen, dafs das Quecksilberacetanilid von Oppenheim und Pfaff eine ähnliche Konstitution besitzt.[1] Das Quecksilber, welches in den Verbindungen dieses Typus I enthalten ist, ist leicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar, so z. B. bildet sich mit Ammonsulfid auch in der Kälte Quecksilbersulfid. Ferner das Natriumhyposulfit, das Jodkalium, das Bromammonium, welche analytische Reagentien der Merkuriammoniumverbindungen darstellen,[2] verhalten sich jenen Verbindungen gegenüber genau wie mit den Merkuriammonverbindungen selbst.

Die Quecksilberbasen des Typus III verlieren dagegen kein Quecksilber, wenn sie mit den erwähnten Reagentien behandelt werden. Es wurde damit sicherlich festgestellt, dafs, während das am Stickstoff gebundene Quecksilber leicht ionisiert wird, das am Benzolkern gebundene gar nicht abgespaltet wird.

Für die Quecksilberbasen des Typus II wurde gefunden, dafs sie mit der berechneten Menge Natriumsulfid behandelt, die Hälfte ihres Quecksilbers verloren und die Verbindungen des Typus III lieferten. Dieselbe Reaktion gelingt auch, *mutatis mutandi*, mittels Natriumhyposulfit. Es erschien deshalb logisch anzunehmen, dafs jene Verbindungen zwei Arten von Quecksilber enthielten, Quecksilber an Stickstoff und Quecksilber an Benzolkern gebunden, und habe ihnen deswegen die Konstitutionsformel II beigelegt.

Herr Dimroth sagt nun jetzt, dafs den Verbindungen dieses letzten Typus (II) ein Molekulargewicht zukommt, welches um die Hälfte kleiner ist, als ich angenommen habe. Er behauptet also, dafs alle die Verbindungen, welche aus den Anilinen und Quecksilberacetat gebildet werden, die Konstitution a) und nicht b) besitzen.

a)

$$R_2-N-C_6H_4-Hg.C_2H_3O_2$$

b)

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4-N-R_2.C_2O_2H_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad Hg \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown C_6H_4-N-R_2.C_2O_2H_3 \end{matrix}\ .$$

Dimroth stützt seine Behauptung besonders auf die Thatsache, dafs das Chlorid, welches dem aus Quecksilberacetat und Dimethylanilin gebildeten Acetat entspricht, und welches von mir durch die

[1] *Gazz. Chim. Ital.* **24 b**, 453.

[2] *Gazz. Chim. Ital.* **19**, 509; **20**, 485; **21 b**, 294; **22 b**, 557; **27 a**, 567.

Formel $Hg\langle^{C_6H_4-N=(CH_3)_2Cl}_{C_6H_4-N(CH_3)_2Cl}\rangle Hg$ dargestellt wird, mit dem p-Quecksilberdimethylanilinchlorid von MICHAELIS und RABINERSON $Cl-Hg-C_6H_4-N(CH_3)_2$ identisch ist und aufserdem noch auf die andere Thatsache, dafs einige der Verbindungen, welche meiner Ansicht nach zwei Arten Quecksilber, d. h. an Kern und an Stickstoff gebundenes Quecksilber enthalten, mit Natriumsulfid in der Kälte kein Quecksilbersulfid geben.

Schon seit 1899[1] habe ich eine Arbeit veröffentlicht, durch welche gezeigt wurde, dafs das Quecksilberphenylsulfid $S(HgC_6H_5)_2$ beim Erwärmen Quecksilberdiphenyl und Quecksilbersulfid liefert und dafs das Quecksilberphenylhyposulfit $S_2O_3(HgC_6H_5)_2$ durch einen Überschufs von Natriumhyposulfit ebenfalls Quecksilberdiphenyl neben Natriumquecksilberhyposulfit bildet. Es wurde somit bewiesen, dafs man bei den erwähnten Reaktionen von einer organischen aromatischen, einkernigen Quecksilberverbindung zu einer zweikernigen gelangte. Bei derselben Gelegenheit habe ich bemerkt, dafs das aus Quecksilberacetat und Acetanilid erhaltene Acetat, welchem ich auf Grund der Thatsache, dafs die ihm entsprechende Base durch Natriumsulfid das p-Quecksilberacetanilid $Hg(C_6H_4NHCOCH_3)_2$ bildet, die Formel:

$$Hg\langle^{C_6H_4-NHC_2H_3O(C_2H_3O_2)}_{C_6H_4-NHC_2H_3O(C_2H_3O_2)}\rangle Hg$$

beigelegt hatte, mit der einkernigen Verbindung $C_2H_3O_2-Hg-C_6H_4-NHCOCH_3$ identisch war, eine Verbindung, welche ich in der That durch Schmelzen von p-Quecksilberacetanilid (1 Mol.) mit Quecksilberacetat (1 Mol.), oder durch Zersetzung des nämlichen p-Quecksilberacetanilids mittels siedender Essigsäure, oder endlich durch Schmelzen äquimolekularer Menge Acetanilid und Merkuriacetat dargestellt habe. Der auf irgend eine Weise erhaltene Körper lieferte, mit Natriumhydrat oder mit Natriumhyposulfit behandelt, das p-Quecksilberacetanilid.

Infolgedessen habe ich damals erkannt und behauptet, dafs die Bildung der Verbindungen des dritten Typus, die nur am Benzolkern gebundenes Quecksilber enthalten, durch Alkalisulfide und Hyposulfite nicht mehr genügt, um festzustellen, ob die Anilin-

[1] *Gazz. Chim. Ital.* **29** a (1899), 394.

quecksilberverbindungen an Stickstoff gebundenes Quecksilber enthalten.

Herr Dimroth behauptet ferner, dafs auch die von mir gegebene Erklärung der Reaktion zwischen Jodmethyl und einigen aromatischen Quecksilberbasen falsch ist.

Dimroth führt als Beispiel die Methylierung der Base, dessen Acetat aus Anilin und Quecksilberacetat entsteht. Ich meinte, dafs diese Reaktion so vor sich ginge:

$$Hg\begin{matrix}\diagup C_6H_4-NH \\ \\ \diagdown C_6H_4-NH\end{matrix}\!\!>Hg \longrightarrow Hg\begin{matrix}\diagup C_6H_4-N(CH_3)_3J \\ \\ \diagdown C_6H_4-N(CH_3)_3J\end{matrix} + HgJ_2.$$

und nahm an, dafs das erste Produkt der Reaktion ein Jodomerkurat wäre, aus welchem durch Baryumsulfhydrat das Jodid $Hg(C_6H_4N(CH_3)_3J)_2$ entstehen würde.

Dimroth, indem er sich auf die von mir gefundene Zersetzung des Quecksilberphenylsulfids stützte, behauptet dagegen, dafs die Konstitution der Base durch die Formel $\underline{Hg-C_6H_4-NH}$ ausgedrückt ist. Durch Jodmethyl würde nach ihm die Verbindung $J-Hg-C_6H_4-N(CH_3)_3J$ entstehen, welcher gerade die Hälfte des Molekulargewichts des oben erwähnten Jodomercurats zukommt, und daraus sich durch das Baryumsulfhydrat zuerst das Sulfid $S(Hg.C_6H_4.N(CH_3)_3J)_2$ bilden, welches sich weiter in Quecksilbersulfid und in der oben erwähnten zweikernigen Quecksilberverbindung umwandeln würde.

Aber alles dies beweist gar nichts, dafs die Molekulargröfse der Quecksilberbase, die von Dimroth angenommene und nicht die von mir vorgeschlagene ist.

Eine Thatsache, welche ich schon gelegentlich der Veröffentlichung der oben zitierten Untersuchung über Quecksilberphenylsulfid und Hyposulfit hervorgehoben habe, scheint aber immer noch zu Gunsten meiner Ansichten zu sprechen.

Die Verbindungen, welche aus Quecksilberacetat und den Anilinen in der Kälte entstehen, verlieren, durch eine wässerige Lösung von Jodkalium behandelt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilber, welches sich in Form von Jodomerkurat löst, während die Verbindungen, die nur Quecksilber am Kern enthalten, diese Reaktion nicht geben.

In dem speziellen Falle, der von mir früher beschriebenen

Reaktion[1] zwischen Acetanilid und Merkuriacetat kann man sehr gut die Bildung einer blofs kernquecksilberhaltigen Verbindung erklären, da die Reaktion unter Bedingungen ausgeführt wurde, die ganz verschieden waren von denen, welche bei der Darstellung der anderen Verbindungen befolgt wurden; d. h. es wurde in der That in siedender wässeriger Lösung operiert. Da dabei Essigsäure entsteht, so verhindert dieselbe unter jenen Umständen die Bildung der Gruppe N—Hg—N. Bei der Darstellung der anderen Verbindungen wurde dagegen stets in der Kälte und bei Anwesenheit von gröfseren Mengen Lösungsmitteln gearbeitet.

Ich möchte aber, dafs man nicht meinen würde, ich halte sehr fest an meinen Ideen und wolle sie hartnäckig verteidigen. Die Thatsache, dafs ich dieses Arbeitsgebiet, welches jetzt auch von Herrn Dimroth betreten worden ist, noch nicht verlassen habe, und manche von meinen letzten Veröffentlichungen beweisen, dafs ich mich noch objektiv mit der Frage nach der Konstitution der aromatischen Quecksilberverbindungen beschäftige. Ich bin der Meinung, dafs man diese Frage erst dann lösen wird, wenn es möglich sein wird, die Molekulargewichte dieser Verbindungen zu bestimmen.

Ich kann hinzufügen, dafs einige vorläufige kryoskopische Bestimmungen, die ich angeführt habe und über welche ich unter dem 22. Januar 1901 Herrn Dimroth benachrichtigte, scheinen seine Ansicht zu bestätigen. Die Möglichkeit aber, der Bildung von Verbindungen, welche Quecksilber sowohl am Kern als am Stickstoff gebunden enthalten, folgt aus der Existenz von wohlcharakterisierten Substanzen, welche die eine oder die andere Art Quecksilber enthalten.

Aufserdem bleibt noch die oben angeführte Thatsache bestehen, dafs bei der Wirkung von Jodkalium auf die Verbindungen, welche in der Kälte aus Merkuriacetat und den Anilinen entstehen, Quecksilber abgespalten wird, gerade wie bei den Verbindungen, welche die Gruppe N—Hg—N enthalten, während diejenigen Verbindungen, welche blofs Kernquecksilber enthalten, diese Reaktion nicht zeigen.

Die Beobachtungen von Herrn Dimroth haben wenigstens denselben Wert, wie die meinigen, mit dem besonderen Umstand, dafs er im Jahre 1898 ein Feld betreten hat, das ich schon seit dem Jahre 1892 bearbeitete, das ich nie verlassen habe und nicht sobald verlassen werde. Ich habe ihm dies seit 1899[2] mehrmals

---

[1] *Gazz. Chim. Ital.* **24** b, 449.

[2] *Chem. Ztg.* **23**, 58; *Atti Acc. Lincei* [5] **9**, I, 255.

merken lassen, aber trotzdem ist schon oft vorgekommen, dafs gleiche Untersuchungen sich in kürzester Frist gefolgt haben. So z. B. am 5. Februar 1899 habe ich der Accademia dei Lincei einen Aufsatz über die Substitution mehrerer Wasserstoffatome des Benzols durch Quecksilber vorgelegt, in welchem ich unter anderen das Benzendiquecksilberacetat $C_6H_4(HgC_2H_3O_2)_2$ beschrieben habe.[1] Herr Dimroth hat am 11. März desselben Jahres, d. h. mehr als einen Monat später, der Redaktion der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft eine Arbeit gesandt, in welcher er dieselbe Substanz beschreibt.[2]

Es sei bemerkt, dafs er an einem anderen Ort (Habilitationsschrift) behauptet, ich habe diese meine letzte zitierte Arbeit veröffentlicht, einige Zeit, nachdem er seine ersten Untersuchungen über die Einführung des Quecksilbers in den aromatischen Verbindungen publiziert habe.

Aufserdem habe ich am 1. April 1900 derselben Accademia[3] einen anderen Aufsatz über die organischen Quecksilberverbindungen der Benzoësäure vorgelegt und Herr Dimroth hat Ende 1900 seine mehrfach erwähnte Monographie[4] ausgegeben, in welcher er auf Seite 69 mein Oxyquecksilberbenzoësäureanhydrid[5] beschreibt und bemerkt, dafs er seine Untersuchung darüber schon beendigt (nicht veröffentlicht) hatte, als er das Erscheinen meiner Arbeit erfahren hat.

Es scheint mir auch nicht unnötig, zu erwähnen, dafs Herr Dimroth am 30. Mai dieses Jahres vor der Chemischen Gesellschaft zu Tübingen[6] bemerkt hat, dafs die Merkurierung der aromatischen Verbindungen am besten mit dem Merkuriacetat gelingt. Dies ist aber keine neue Entdeckung; gerade dies Salz wende ich seit 1892 an und habe es mit den Anilinen, dem Quecksilberdiphenyl, mit der Benzoësäure angewandt!

---

[1] *Atti Acc. Lincei* [5] 8, I, 130; *Chem. Centrbl.* **1899** I, 734 (22. März).

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 758; *Chem. Centrbl.* **1899** I, 936 (11. April).

[3] *Atti Acc. Lincei* [5] **9**, I, 255.

[4] Ich sage „Ende 1900, trotzdem ich das mir gütigst gesandte Exemplar erst am 21. Januar 1901 erhalten habe und das Referat im *Chem. Centrbl.* (**1901** I, 449) erst am 21. Februar 1901 erschienen ist.

[5] Eine zusammenfassende Abhandlung meiner Versuche letzter drei Jahren über der Benzoësäure, wird demnächst in der *Gazz. Chim. Ital.* erscheinen.

[6] *Chem. Ztg.* **24**, 559 (18. Juni 1902).

Ich schliefse, indem ich noch einen subjektiven Eindruck kund gebe, den ich seit 1898 von der Sache erhalten habe: Es scheint mir, dafs meine Arbeiten und diejenigen meiner Schüler und besonders meine im Jahre 1897 veröffentlichte ausführliche Abhandlung die Anregung dazu gegeben haben, das Feld meiner Studien zu betreten. Ich gedenke aber dieselben unbeirrt fortzusetzen.

Parma, R. Universita, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1902.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

G. Bodländer.

1. Unter der gleichen Aufschrift hat R. Lorenz[1] eine kritische Bemerkung bemängelt, die ich einem Referat[2] über die Arbeit von Suchy[3] eingefügt hatte. Suchy hatte die elektromotorische Kraft von Einzelketten des Typus Zn | $ZnCl_2$ geschmolzen | Cl_2 und Pb | $PbCl_2$ geschmolzen | Cl_2 verglichen mit der von „Daniellketten" des Typus Zn | $ZnCl_2$ geschmolzen | $PbCl_2$ geschmolzen | Pb, und daraus Schlüsse auf die Konzentration von Ionen in den Schmelzen abgeleitet. Diese Schlüsse schienen mir jeder Begründung zu entbehren. Gerade weil es so wichtig ist, etwas über den Dissoziationszustand der Schmelzen zu erfahren, schien es mir nötig, entgegen dem im Centralblatt eingeführten Brauch, das sachliche Referat mit der kritischen Bemerkung zu begleiten, dafs diese Schlüsse auf der unbegründeten Annahme beruhen, dafs die Haftintensitäten der Ionen von dem Lösungsmittel unabhängig seien. Es sollte der Meinung vorgebeugt werden, als wenn wir auf dem von Suchy eingeschlagenen Wege irgend etwas über die Konzentration der Ionen in Schmelzen erfahren könnten.

2. R. Lorenz hält diese Bemerkung für überflüssig, weil er selbst früher[4] ausgesprochen habe, dafs solche Schlüsse nur Geltung hätten, wenn die Lösungsdrucke vom Medium unabhängig seien. Dieser Vorbehalt wird in der Arbeit von Suchy aber nicht gemacht. Auch die Arbeit, in der Lorenz den Vorbehalt ausgesprochen hat, wird gar nicht zitiert. An einer ganz anderen Stelle wird eine andere Arbeit von Lorenz[5] zitiert, die selbst erst ein Zitat aus der

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 385.
[2] *Chem. Centrbl.* **1901** I, 1189.
[3] *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 152.
[4] *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 283.
[5] *Z. anorg. Chem.* **22** (1899), 241.

ersten Arbeit bringt. Es war nicht anzunehmen, dafs jeder Leser daraus schliefsen würde, dafs SUCHY den früheren Vorbehalt aufrecht erhält, um so mehr, da er selbst (S. 152) als hypothetisches Element in seinen Schlüssen nur die Annahme ansieht, „dafs die Formel von NERNST auf diese Ketten anwendbar sei, das heifst, dafs für die Ionen in den Schmelzen die Gasgesetze gelten, worüber sich bis jetzt nichts Bestimmtes aussagen läfst.“ Die Geltung der Gasgesetze für Schmelzen wird man nicht bezweifeln, und dafs sie auch für Ionen gelten, wenn solche in Schmelzen vorhanden sind, wird man ohne weiteres zugeben können. Aber nicht davon hängt die Geltung der SUCHY'schen Rechnungen in erster Linie ab, sondern von der Richtigkeit der Annahme, dafs der Lösungsdruck eines Stoffes vom Medium unabhängig ist. Diese Annahme hat nicht die geringste Wahrscheinlichkeit für sich. Alle Thatsachen beweisen das Gegenteil, d. h. die ungeheure Verschiedenheit der Löslichkeit der Stoffe, Moleküle wie Ionen, in verschiedenen Medien, wozu für die Ionen noch der Einflufs der Dielektrizitätskonstanten hinzukommt. Die Schlüsse, die SUCHY gezogen hat, schweben vollständig in der Luft; sie besitzen nicht die geringste Wahrscheinlichkeit. Es mufste dem widersprochen werden, dafs SUCHY ganz ohne Vorbehalt das Resultat angiebt: „Es hat sich ein Einblick in die Dissoziationsverhältnisse des geschmolzenen Chlorsilbers gewinnen lassen; demnach beträgt der Dissoziationsgrad dieses Salzes α_{520} 17 %, α_{640} 28 %, α_{730} 60 %.“

Trotz des früher ausgesprochenen Vorbehaltes scheint auch R. LORENZ die Schlufsweise von SUCHY für streng bindend anzusehen, da er in seiner Kritik meiner Bemerkung angiebt, dafs jener Vorbehalt „für die von ihm (SUCHY) erhaltenen Resultate vollständig gleichgültig ist.“ Danach kann ich es auch jetzt noch nicht für überflüssig ansehen, auf jenen Vorbehalt hingewiesen zu haben.

3. Die einzige Möglichkeit über das Verhalten dieser Ketten etwas a priori auszusagen, bietet ihre thermodynamische Betrachtung. Diese führt aber zu einem Ergebnis, dafs dem von SUCHY experimentell gefundenen entgegengesetzt ist. Schalten wir die beiden Ketten:

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2 \qquad \text{E. M. K.} = E_1$$
$$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2 \qquad \text{E. M. K.} = E_2$$

gegen einander, so entspricht die E. M. K, $e_1 = E_1 - E_2$ der freien Energie der Reaktion:

$$Zn + PbCl_2 = ZnCl_2 + Pb.$$

Während hierbei sich in der Schmelze von Zinkchlorid ein neues Molekül Zinkchlorid bildet, zerfällt in der Schmelze von Bleichlorid ein Molekül dieser Verbindung. Wenn die Daniellkette

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$$

die E.M.K. e_2 liefert, so entspricht auch diese dem Vorgang

$$Zn + PbCl_2 = ZnCl_2 + Pb$$

und es müfste demnach $e_1 = e_2$ sein, wenn sich auch hier das Zinkchlorid in der Schmelze des Zinkchlorids bilden würde. In Wirklichkeit kommt hier noch ein zweiter unter Entbindung von freier Energie, also im Element unter Vermehrung der elektromotorischen Kraft erfolgender Vorgang hinzu. Es löst sich an der negativen Elektrode Zink, an der positiven scheidet sich Blei aus. In der ersten Schmelze herrscht deshalb ein Mangel, in der zweiten ein Überschufs an Chlor. Würde sich der Ausgleich nur so vollziehen, dafs nur das Chlor aus der Bleichloridschmelze in die Zinkchloridschmelze wandert, so hätte sich beim Durchgang von 2 × 96540 Coulomb ein Grammmolekül Chlorzink aus einem Atom gelösten Zinks und zwei Atomen herüber gewanderten Chlors in der Chlorzinkschmelze gebildet. Gleichzeitig wäre ein Grammmolekül Chlorblei auf der anderen Seite in Chlor und Blei zerfallen. Die Reaktion wäre also genau dieselbe wie in den gegen einander geschalteten Einzelketten; also wäre $e_1 = e_2$. Indessen ist es durchaus unwahrscheinlich, dafs nur durch die Wanderung des Chlors der Ausgleich erfolgt.

Wenn der Mangel an Chlor in der einen, der Überschufs davon in der zweiten Schmelze sich dadurch ausgleicht. dafs Zink aus der ersten Schmelze in die zweite tritt, so erfolgt wieder die Reaktion:

$$Zn + PbCl_2 = ZnCl_2 + Pb.$$

Das Zinkchlorid bildet sich jetzt aber nicht in der Zinkchloridschmelze, sondern in der Bleichloridschmelze. Zur chemischen Energie kommt noch die der Auflösung des Zinkchlorids im Bleichlorid hinzu. Diese ist jedenfalls positiv, da der Vorgang der Vermischung beider Schmelzen von selbst verlaufen kann, also Energie liefert. Ob er viel oder wenig Energie liefert, hängt von der Löslichkeit der einen Schmelze in der anderen ab und liefse sich berechnen, wenn man die Dampfspannung des Zinkchlorids aus der reinen Schmelze und aus der gemischten Schmelze kennen würde.

Nur wenn beide Schmelzen sich gar nicht mischen würden, wäre die Energie Null. Wenn Mischung eintritt, tritt die Energie des Mischungsprozesses zur chemischen Energie des Umsatzes zwischen Zink und Bleichlorid im Daniellelement hinzu und dessen elektromotorische Kraft mufs deshalb höher sein als die Differenz von $E_1 - E_2$. Der Ausgleich zwischen dem überschüssigen Metall auf der einen, dem Chlor auf der anderen Seite vollzieht sich in Wirklichkeit so, dafs das Metall hinüber, das Chlor herüber wandert. In jedem Falle wird ein, vielleicht kleiner, Teil des Zinkchlorids in die Bleichloridschmelze übergeführt und die E.M.K. der Daniellkette mufs deshalb gröfser sein als die Differenz der E.M.K. der Einzelketten.

Wie es zu erklären ist, dafs Suchy durchweg das Gegenteil beobachtete, läfst sich nicht angeben. Jedenfalls müssen noch Nebenvorgänge unbekannter Natur eine Rolle hierbei spielen. Auch wenn wir die Lösungsspannungen der Metalle und des Chlors in den Schmelzen kennen würden, würde schon unsere Unkenntnis dieser Nebenvorgänge eine Berechnung von Dissoziationsgraden unmöglich machen. — Was für die besprochenen Ketten gilt, gilt auch für die Konzentrationsketten Silber | Chlorsilber rein | Chlorsilber in Chlorkalium-Chlorlithiumschmelze | Silber | . Die völlige Verschiedenheit des Chlorsilbers und des Chlorkalium-Chlorlithiumgemisches als Lösungsmittel macht eine Berechnung der Dissoziationsgrade aus der E.M.K. der Kette zunächst unmöglich.

4. Die Erkennung des molekularen Zustandes der elektrolytisch leitenden Schmelzen ist eine wichtige Aufgabe, zu deren Lösung neben Garrard Lorenz und seine Schüler Vorarbeiten von grofsem Interesse geliefert haben. Es wäre zu bedauern, wenn durch irrige Grundanschauungen diese Untersuchungen in eine falsche Bahn gelangen würden. Auch wenn man sich im Züricher elektrochemischen Laboratorium immer der Unsicherheit des Fundamentes der hier besprochenen Spekulationen und Berechnungen bewufst gewesen sein sollte, könnten doch andere Untersucher durch die Bestimmtheit der sogenannten Schlufsfolgerungen in falsche Bahnen gedrängt werden. Das zu verhüten, war der Zweck meiner gelegentlichen kritischen Bemerkung und dieser ausführlicheren Begründung.

Braunschweig, Elektrochem. Laboratorium der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Entgegnung an Herrn G. Bodländer.

Von

RICHARD LORENZ.

1. Entgegen dem Gebrauche im Chemischen Centralblatte, wonach nur sachliche Referate ohne kritische Bemerkungen gegeben werden sollen, hat G. BODLÄNDER bei der Wiedergabe[1] der Arbeit meines Schülers R. SUCHY[2] den Vorwurf erhoben, daſs dieser bei der Anwendung der Formeln von NERNST stillschweigend die unzulässige Annahme gemacht habe, daſs die Lösungstension des Chlors in dem geschmolzenen Chlorsilber ebenso groſs ist, wie im geschmolzenen Chlorblei.

Daſs eine solche Kritik im Rahmen des Chemischen Centralblattes eine schwerwiegende ist, wird wohl niemand bezweifeln, und ich habe es daher für meine Pflicht gehalten, darauf hinzuweisen,[3] daſs wir die von BODLÄNDER behauptete unzulässige Annahme gar nicht stillschweigend gemacht haben. Als Beweis führte ich einen dies klar aussprechenden Satz aus derjenigen meiner früheren Arbeiten[4] wieder an, in der ich die theoretischen Grundlagen zu der Arbeit von SUCHY über geschmolzene Daniellketten entwickelt habe. Auch fügte ich bei, daſs SUCHY sich auf meine diesbezüglichen Ableitungen beruft. Zu meinem Erstaunen glaubt nun BODLÄNDER, eine Antwort auf diese meine Verteidigung gegen seinen Angriff im Chemischen Centralblatt schuldig zu sein.[5] Hierbei führt er aus, daſs SUCHY meine angeführte Arbeit gar nicht zitiert habe, sondern

[1] *Chem. Centrbl.* **1901** I, 1189.
[2] *Z. anorg. Chem.* **27**, 152.
[3] *Z. anorg. Chem.* **31**, 389.
[4] *Z. anorg. Chem.* **19**, 283.
[5] *Z. anorg. Chem.* **32**, 235.

nur die **zweite** meiner theoretischen Entwickelungen über geschmolzene Salze, worin allerdings — wie auch Bodländer zugiebt — die erste (in Frage kommende) Arbeit wiederum zitiert sei. Hiernach scheint mir denn doch wohl klar erwiesen zu sein, dafs die Kette der Bezugnahmen und Vorbehalte genügend geschlossen sei, umsomehr als die Arbeit von Suchy ja aus meinem Laboratorium stammt, und es doch nicht angängig ist, sie aus der Serie der hier ausgegeführten Arbeiten über geschmolzene Salze herauszureifsen.

Ich kann es nicht sachgemäfs finden, dafs Bodländer jetzt noch darüber rechten will, wie viel mehr oder weniger Suchy meine Arbeiten zitiert hat, oder hätte zitieren sollen.

2. Im Chemischen Centralblatt spricht Bodländer davon, Suchy habe die benutzten Nernst'schen Formeln nicht richtig angewendet, in seiner jetzigen Schrift geht er aber einen Schritt weiter und behauptet rügen zu müssen, „dafs die Haftintensität der Ionen von dem Lösungsmittel unabhängig gesetzt sei". Das ist eine Erweiterung seiner Einwände. In der Formel von Nernst ist zunächst nicht von Haftintensitäten die Rede, dieser von Le Blanc zuerst mehrfach angewendete Begriff wurde von Bodländer und Abegg mit Hilfe der Theorie der Elektroaffinität in ihrer bekannten diesbezüglichen Arbeit erst in die Nernst'sche Formel eingeführt.

Die Arbeit, in welcher ich den Vorbehalt in Rücksicht auf eventuelle Verschiedenheit des Lösungsdruckes in verschiedenen Medien bei Anwendung der Formel von Nernst für die geschmolzenen Salze vorgebracht habe, trägt aber das Einlaufsdatum bei der Redaktion der Zeitschr. anorg. Chem. vom 24. November 1898 und befindet sich im 19. Band dieser Zeitschrift. Die Arbeit über Elektroaffinität von Bodländer und Abegg, in welcher diese Verhältnisse auseinandergesetzt werden, besitzt das Einlaufsdatum 19. April 1899 und befindet sich im 20. Band der Zeitschr. anorg. Chem. Ich habe also den Vorbehalt über das Medium, in welchem der elektrolytische Lösungsdruck zum Ausdruck kommt, und welchen man bei Anwendung der Nernst'schen Formel machen mufs, für die geschmolzenen Salze sogar **noch vor** Bodländer und Abegg klar und deutlich ausgesprochen. Bodländer sollte angesichts dieser historischen Thatsache sich entschliessen, dieser Stelle in meiner theoretischen Arbeit seine Beachtung nicht zu versagen, und nicht jetzt nachträglich so zu thun, als ob es gleichgültig sei, dafs ich dies schon irgend einmal ausgesprochen habe!

3. Bodländer richtet nunmehr (l. c.) nochmals den gleichen Angriff auf die Arbeit von Suchy und setzt auseinander, dafs die Annahme, dafs der Lösungsdruck eines Stoffes vom Medium unabhängig sei, nicht die geringste Wahrscheinlichkeit für sich habe, führt des weiteren einiges über Löslichkeiten und Dielektrizitätskonstanten aus, um schliefslich in dem Satz zu gipfeln: „Die Schlüsse von Suchy schweben vollständig in der Luft, sie besitzen nicht die geringste Wahrscheinlichkeit." Diese Darstellung ist eine Übertreibung. In dem Lösungsdruck der verschiedenen elektromotorisch wirksamen Körper mufs sich nämlich durchaus eine von dem Medium unabhängige Konstante vorfinden. Dies geht daraus hervor, dafs die Spannungsreihe der Metalle sich in den verschiedenen Medien vielfach nur wenig, oft fast gar nicht ändert; das Medium selbst kann daher nur eine beeinflussende Wirkung haben, aber durchaus nicht einen ausschliefslichen Einflufs auf den Lösungsdruck, und es werden daher in ähnlichen Medien, im allgemeinen, wie sich in diesen ja auch die Löslichkeit oft genug ähnlich verhält, auch die Lösungsdrucke noch genug Ähnlichkeiten aufweisen. Gerade die Untersuchungen von Bodländer und Abegg zeigen dies ja selbst, es ist daher eine Überschätzung der Einflüsse auf den Lösungsdruck, sich so auszudrücken, als ob alles und jedes schliefslich auf den Einflufs des Lösungsmittels hinauskommen wird. Bei den geschmolzenen Salzen sind überdies keine genauen Untersuchungen hierüber bekannt, auch Bodländer erwähnt deren keine. Was er also in dieser Beziehung sagt, steht, solange die Chemie noch als eine Experimentalwissenschaft gelten darf, vorläufig rein auf dem Papier und ist bei den geschmolzenen Salzen, besonders für die Fälle, die für die Arbeit von Suchy in Betracht kommen, noch ebensowenig experimentell erwiesen, wie der umgekehrte Vorbehalt den ich gemacht habe. Ich meinerseits habe mich um diese Frage auch experimentell bemüht und hoffe, in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Herrn Appelberg einige Beiträge in dieser Richtung liefern zu können.

Bodländer verweist übrigens in diesem Kapitel auch noch auf den Einflufs der Dielektrizitätskonstanten in Rücksicht auf die Löslichkeit der Stoffe. Dies ist wohl eine heutzutage schon ziemlich allgemein bekannte Beziehung. Was die geschmolzenen Salze anbelangt, so steht in meiner Arbeit[1] bereits wörtlich:

[1] *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 253.

„Die Konzentration der Ionen im Bleichlorid und im Zinkchlorid ist alsdann (unter dort besprochenen Verhältnissen) dieselbe, vorausgesetzt, dafs die Dielektrizitätskonstante der beiden Salze die gleiche ist.“

Dafs wir in Zürich bei der Anwendung der Formeln von Nernst auf geschmolzene Salze überhaupt noch viel vorsichtiger zu Werke gegangen sind, als selbst Bodländer dies für notwendig erachtet, geht daraus hervor, dafs wir auch noch den weiteren Vorbehalt gemacht haben,[1] dafs auch die Geltung der Gasgesetze implicite angenommen werden müsse, während Bodländer schreibt (l. c.): „die Geltung der Gasgesetze für Schmelzen wird man nicht bezweifeln“. Bedenkt man nun, dafs es sich bei den meisten unserer Untersuchungen um homogene geschmolzene Massen handelt (nicht um verdünnte Lösungen), so dürfte die Gültigkeit der Gasgesetze denn doch erst erwiesen werden müssen. Das geschmolzene Chlorsilber z. B. hat das spezifische Gewicht 4.835, wir können es hiernach seinen Raumverhältnissen nach als eine Substanz ansehen, in der die Konzentration an AgCl ca. 33fach normal ist. In wässeriger Lösung würden in einer solchen Konzentration die Gasgesetze wohl schon versagen, und dann sollte man sie für Schmelzen „gar nicht bezweifeln“? Das scheint mir fast noch kühner, als die Annahme der gleichen Lösungsdrucke.

4. In der Arbeit von Suchy ist folgendes behandelt: Neben der elektromotorischen Bestimmung einer Reihe von pyrochemischen Daniellketten, deren Messung allein ohne Rücksicht auf jede Theorie schon interessant ist und neben der Messung einiger Ketten in Rücksicht auf die Auswertung der Änderung der freien Energie der betreffenden Reaktionen, die beide den Hauptteil seiner Arbeit bilden, finden wir ihn damit beschäftigt, aus der Messung von Konzentrationselektroden gegen eine einheitliche Elektrode von geschmolzenem Bleichlorid unter Vorbehalt der Gültigkeit der Gleichheit der Lösungsdrucke und der Gasgesetze aus den Abweichungen von der Nernst'schen Formel einen Schlufs auf den Dissoziationsgrad des geschmolzenen Chlorsilbers zu ziehen; und hiervon sagt er an der in Betracht kommenden Stelle im Text seiner Arbeit vorsichtig genug: „Nimmt man in der 0.035 norm. Lösung das Chlorsilber als vollständig ionisiert an . . ., so lassen sich einige Berechnungen anstellen, welche Aufschlüsse qualitativer Natur

[1] R. Lorenz, l. c.; R. Suchy, l. c.

über die Dissoziationsverhältnisse bei geschmolzenen Elektrolyten geben." Bedenkt man, dafs man sogar bei wässerigen Lösungen, wenn man z. B. den Dissoziationsgrad nach der Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ berechnen, dies auch nur unter allerhand stillschweigenden Voraussetzungen thut, wie z. B. dafs die Wanderungsgeschwindigkeit von der Verdünnung unabhängig sei, und bedenkt man, dafs uns eine derartige Betrachtungs- und Berechnungsweise für geschmolzene Elektrolyte bisher versagt ist, weil wir kein genügend ionenfreies, dem Wasser analoges Medium zur Verdünnung besitzen, dafs vielmehr eine etwaige Abweichung von der Formel von Nernst, wenn man die Gültigkeit derselben unter den entsprechenden Vorbehalten annimmt, das einzige Orientierungsmittel ist, das wir allenfalls besitzen, so dürfte es wohl genügend wert erscheinen, wenn einmal eine solche Untersuchung und Rechnung versuchsweise gemacht wird, wie sie übrigens auch schon vor Suchy unter ähnlichen Bedingungen und mit ähnlichen Berechnungen von C. M. C. Gordon[1] im Laboratorium von Th. W. Richards, und sogar mit ähnlichen Resultaten durchgeführt wurde.

Mir scheint es nicht gerechtfertigt solche Untersuchungen, ohne weiteres experimentelles Thatsachenmaterial zu bringen, durch ein paare Worte, wie „in der Luft hängen", abzuweisen. Man mufs aus der Natur abgerungenen Beobachtungen nicht mehr machen wollen, als wozu sie uns in der Erkenntnis nützen können, aber auch nicht weniger als wozu sie gut sind.

5. In seinen Ausführungen über die Art und Weise, wie man die geschmolzenen Salze theoretisch behandeln mufs, geht nun Bodländer diesmal noch einen Schritt weiter, indem er unter 3. sagt, „die einzige Möglichkeit, über das Verhalten dieser Kette etwas a priori auszusagen, bietet ihre thermodynamische Betrachtung". Er führt nun diese thermodynamische Betrachtung durch an dem Vergleich der beiden Ketten

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2 \text{ und } Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$$

mit der Kette

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb.$$

Hierbei kommt er zu dem Resultate, dafs die Änderung der freien Energie der beiden Reaktionen um den Betrag verschieden

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 302.

sein mufs, welcher durch den Einflufs eines Moleküles Zinkchlorid, das in dem einen Falle bei der Bethätigung der Kette in der Bleichloridschmelze gebildet wird, bedingt wird, während diese Reaktion im anderen Falle ausbleibt.

Dieser Ausführung kann nur beigestimmt werden, allein ich glaube sie ebenfalls bereits selbst in voller Klarheit angestellt und entwickelt zu haben. Es läfst sich nämlich zeigen — ein Beweis, der ja zur Genüge von Jahn u. a. geführt worden ist —, dafs es ganz gleichgültig für das Resultat ist, ob man die Angelegenheit mittels der rein thermodynamischen Theorie behandelt, oder mittels der von Nernst daraus abgeleiteten osmotischen. Es findet nämlich immer jede hierbei in Frage kommende thermodynamische Funktion eine entsprechende korrespondierende osmotische Gleichung. Bodländer ist im Irrtum, wenn er meint, er könne mittels der Anwendung der Thermodynamik etwas wesentlich anderes gewinnen, als man nicht auch mittels der Anwendung der osmotischen Gleichungen erreichen könnte. Weil aber die osmotische Theorie, wie Nernst zu wiederholten Malen hervorgehoben hat, anschaulicher ist als die thermodynamische, haben wir uns bei der Ableitung dieser Verhältnisse der ersteren bedient. Dasjenige, was Bodländer thermodynamisch entwickelt, ist osmotisch in meiner Arbeit (l. c.) folgendermafsen geschrieben; der Wert der Kette Zu | $ZnCl_2$ | $PbCl_2$ | Pb ist gesetzt:

$$E = \frac{RT}{2}\left(\ln\frac{P_{Zn}}{P_{Pb}} - \ln\frac{p_{Zn}}{p_{Pb}}\right) + \pi,$$

wo π die Flüssigkeitskette bezeichnet. In dieser ist nämlich die Bildung eines Mol. $ZnCl_2$ im $PbCl_2$ enthalten. Bodländer sagt ja selbst, dafs es unwahrscheinlich sei, dafs der Ausgleich sich nur so vollzieht, dafs nur das Chlor aus der Bleichloridschmelze in die Zinkchloridschmelze wandert. Dies würde osmotisch heifsen, dafs die Überführungszahl des Chlors 1 wäre und nehmen wir an (was nicht der Fall ist, jedoch um die Ideen zu fixieren), es gelte für die Flüssigkeitskette die Formel

$$\pi = \frac{u-v}{u+v} RT \ln\frac{c_1}{c_2},$$

so ergäbe dies

$$\pi = RT \ln\frac{c_1}{c_2}.$$

Dies Resultat steht bereits auf Seite 284 meiner zitierten Arbeit.

Wenn aber nicht nur das Chlorion wandert, sondern auch das Zn-Ion diesem entgegen in die Bleischmelze, dann wird das von Bodländer thermodynamisch gewünschte Molekül Zinkchlorid in der Bleichloridschmelze auf dem osmotischen Wege der Flüssigkeitskette gebildet, und die E. K. dieser Kette mufs, wie bekannt, gerade diesem Vorgange entsprechen. Bleibt also von der thermodynamischen Ableitung von Bodländer übrig, dafs man eine Flüssigkeitskette mit Hilfe von isothermen Destillationen und Dampfspannungen mufs berechnen können, ein Resultat, das bereits bekannt ist. Eben deswegen hat Suchy seine Arbeit unternommen, um zu versuchen, ob vielleicht der Zufall uns die Auswertung einer solchen Flüssigkeitskette ohne diesen Umweg in die Hand spielen würde, was dann der Fall gewesen sein würde, wenn gewisse Regelmäfsigkeiten (zufälligerweise) bei den geschmolzenen Salzen erfüllt sein würden, die bei wässerigen Lösungen — wir dachten wegen der Anwesenheit eines Lösungsmittels (Wasser) — nicht erfüllt sind. Diese Regelmäfsigkeiten haben sich nicht gezeigt und Suchy schliefst daher seine Arbeit mit den Worten, dafs die pyrochemischen Daniellketten denen der wässerigen Lösungen analog sind.

6. Die wirkliche und meiner Ansicht nach wesentlichste der Voraussetzungen jedoch, welche Suchy für die Berechnung des Dissoziationsgrades von geschmolzenem Chlorsilber gemacht hat, besteht darin, dafs angenommen wird, dafs in der 0.035 norm. Lösung das Silberchlorid vollständig dissoziiert sei. Diese Voraussetzung ist in der Arbeit von Suchy durch nichts bewiesen, sondern wird hier einfach angenommen. Diese Annahme beruhte aber, darauf, dafs im Züricher Laboratorium gleichzeitig die Ketten von dem Typus

$$\mathrm{Ag} \left| \begin{array}{c} \mathrm{KCl, NaCl} \\ \mathrm{AgCl} \\ C_1 \end{array} \right| \begin{array}{c} \mathrm{KCl, NaCl} \\ \mathrm{AgCl} \\ C_2 \end{array} \Bigg| \mathrm{Ag}$$

von Herrn P. Rieder gemessen worden sind. Durch eine Reihe von verzögernden Umständen ist diese Parallelarbeit bisher noch nicht im Druck erschienen. P. Rieder hat ermittelt wie grofs die Konzentrationen sind, bei denen eine Übereinstimmung nach der Formel von Nernst hierbei noch erzielt wird, und welches die Konzentrationen sind, bei welchen die Abweichungen hiervon eintreten.

Nach den hier erhaltenen Resultaten glaubte SUCHY annehmen zu dürfen, dafs die 0.035 norm. Lösung noch völlig dissoziiert sei. Diese Annahme wird aber wahrscheinlich auf einem Irrtum beruhen, wie sich bei einer näheren Diskussion der Resultate von P. RIEDER zeigen wird, da eine rechnerische Betrachtung ergiebt, dafs die Formel von NERNST über die Konzentrationsketten wohl kaum in so einfacher Weise, wie auf die betreffenden wässerigen Lösungen, hier anwendbar ist, weil das Lösungsmittel selbst mit Chlorionen behaftet ist. Aus dem letzten Grunde geht in die Gleichung wesentlich die chemische (Gesamt)konzentration ein, und nicht die Ionenkonzentration. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, möchte ich an dieser Stelle noch nicht auf diese Betrachtungen eingehen.

Zürich, Elektrochem. Labor. d. eidg. Polytechnikums, 27. Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1902.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes teilweiser mischbarer Flüssigkeiten, von JACOB FRIEDLÄNDER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 385—440.)

Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung, von J. D. VAN DER WAALS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 257—288.)

In der Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot \left(v - b\right) = RT$$

kann die gegenseitige Anziehung der Molekeln a und ihr Eigenvolum b nur dann als von Temperatur und Druck unabhängig, also konstant, gelten, wenn es sich um einatomige Molekeln handelt. Aus den thatsächlichen Abweichungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum, aus der Kompressibilität des Kohlendioxyds (Amagat) und aus Daten über Molekularvolume verschiedener Stoffe im gasförmigen und flüssigen Zustande hat nun VAN DER WAALS abgeleitet, dafs das b der Zustandsgleichung, also das Eigenvolum der Molekeln, sich sehr stark mit dem Druck, nicht aber mit der Temperatur ändern soll. Dies Ergebnis darf als sehr befremdlich bezeichnet werden.

F. W. K.

Über die Verflüchtigungs- und Schmelzwärme einiger Elemente, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **133,** 513—515.)

Über Krystallisation im magnetischen Felde, von ST. MEYER. (*Sitzungsbericht Akad. Wiss. Wien* [IIa], **108,** 513.)

Bei einigen Salzen, z. B. Kobaltsulfat + Zinksulfat, Mangansulfat u. a. trat Orientierung der Krystalle im Magnetfelde ein, bei anderen, wie z. B. dem Ferrosulfat, dagegen nicht.

A. Thiel.

Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie, von G. ODDO. (*Gazz. chim. Ital.* **31,** II, 138—151.)

Die Nomenklatur der Ionen, von JAMES WALKER. (*Chem. News* **84,** 162—163.)

Ein Vorschlag zur Einführung einheitlicher Bezeichnungen für Ionenarten von ähnlichem Charakter, z. B. $H^{\cdot}$ = Hydrion; $Ca^{\cdot\cdot}$ = Calcion; $Hg^{\cdot}$ = Monomerkuriom; $Hg^{\cdot\cdot}$ = Dimerkurion; SO_4'' = Sulfanion; SO_3'' = Sulfosion; S'' = Sulfidion. Ob eine gänzliche Verdrängung der eingebürgerten Bezeichnungen, wie Sulfation u. s. w., möglich oder zweckmäfsig sei, ist recht fraglich. *A. Thiel.*

Zur Theorie der Lösungen, von W. NERNST. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 487—500.)

Die Abweichung der Lösungen namentlich der Elektrolyte von den Gasgesetzen wird durch die Annahme einer Einwirkung der Ionen nicht nur auf einander, sondern auch auf die undissoziierten Molekeln erklärt. *A. Thiel.*

Die Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischem Wege, von LADISLAUS VON RHORER. (*Pflügers Arch.* **86,** 586—602.)

Eine sehr beachtenswerte Frucht der Anwendung moderner Anschauungen und Methoden auf physiologische Probleme. Es wird die Konzentration der Wasserstoffionen (aktuelle Säurekonzentration) durch Messung gegen eine Wasserstoffelektrode in bekannter Weise ermittelt und zu 3.10^{-6}, also 30mal so grofs wie im Wasser, gefunden. Der Gesamtsäuregehalt (aktuelle und potentielle $H^{\cdot}$-Konzentration) wurde durch Titration zu $3.5 . 10^{-2}$ norm. bestimmt. Der Dissoziationsgrad betrug also etwa 0.01 $^0/_0$. *A. Thiel.*

Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen, von S. B. CHRISTY. (Fortsetzung.) (*Elektrochem. Zeitschr.* **8,** 159—163.)

Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung, von JOH. PINNOW. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2528—2543.)

Anorganische Chemie.

Einige Bemerkungen über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System, von GEOFFREY MARTIN. (*Chem. News.* **84,** 154 bis 155.)

Der Verfasser weist nach, dafs der Platz an der Spitze der Alkalimetalle für den Wasserstoff viel natürlicher ist, als seine Stellung an der Spitze der Halogene, für die neuerdings z. B. VON ORME MASSON (*Chem. News* **73,** 283) eingetreten wurde. *A. Thiel.*

Über Einwirkung von Hydroperoxyd, von ARNOLD NABL. (*Monatsh. Chem.* **22,** 737—744.)

Über das Jodtrichlorid, von G. Oddo. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* **10**, 116. *Gazz. chim. Ital.* **31**, II, 151—158.)

In Phosphoroxychlorid ist Jodtrichlorid dissoziiert; Verfasser nimmt Ionisation in $JCl^{\cdot}_2$ und Cl' an und bezeichnet das Kation als Chlorjodonium. Hierzu liegt gar keine Veranlassung vor. Die Dissoziation mufs offenbar auf der niedrigsten Stufe stehen bleiben, da Jod im äufsersten Falle nur ein sehr schwacher Kationenbildner sein könnte. Die Verbindungen von Jodtrichlorid mit Alkalichloriden stellt der Verfasser als Analoga zu den Chloroauraten u. s. w. hin. *A. Thiel.*

Über die beiden Jodmonochloride, von G. Oddo. (*Gazz. chim. Ital.* **31**, II, 146—151.)

Über Cäsiumperjodat und -jodatperjodat, von H. L. Wells. (*Amer. Chem. Journ.* **26**, 278—281.)

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, von Adolf Baeyer und Victor Villiger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2679—2698.)

Über die Molekülgröfse und Gasdichte des Schwefels, von Heinrich Biltz und Gerhard Preuner. (*Monatsh. Chem.* **22**, 627—658.)

Dissoziation der Schwefelmolekeln S_8, von Heinrich Biltz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2490—2495.)

Verfasser hat in Gemeinschaft mit G. Preuner bei einer Revision der früher (1888) von ihm erhaltenen Resultate unter Anwendung vollkommenerer Methoden gefunden, dafs kein Grund vorliegt, einen stufenweisen Zerfall der S_8-Molekeln anzunehmen.

Schon beim Siedepunkte des Schwefels ist ein partieller Zerfall von S_8 in S_2 zu beobachten, der mit steigender Temperatur und fallendem Drucke wächst und bei normalem Drucke oberhalb 860° vollständig ist. S_8 ist die auch für Lösungen von Schwefel nachgewiesene Molekelgröfse. Die vorliegenden Versuche bestätigen die von Ostwald („Grundrifs" 1899. S. 75) schon vor längerer Zeit ausgesprochene Ansicht. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze, von Fr. Faktor. (*Pharm. Post* **34**, 485—487.)

Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid, von G. Oddo (*Gazz. chim. Ital.* **31**, II, 158—170.)

Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Phosphoroxychlorid wird für das gewöhnliche, bei 13.8° schmelzende Schwefelsäureanhydrid die Molekulargröfse SO_3, für die faserige, unschmelzbare Modifikation S_2O_6 ermittelt. Die Umwandlung von SO_3 in S_2O_6 erfolgt leicht. Die umgekehrte Reaktion tritt beim Erhitzen auf 50° langsam, auf 100° rasch ein. Ein Schmelzen des S_2O_6 tritt dabei nicht ein. In der Reaktionsfähigkeit der beiden Anhydride bestehen wesentliche Unterschiede; SO_3 nimmt in viel energischerer Weise Wasser auf und löst sich augen-

blicklich in H_2SO_4, während diese Reaktionen beim S_2O_6 viel langsamer erfolgen. *A. Thiel.*

Die Krystallform der Tellursäure, von O. BRUNCK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2735—2736.)

Über ein Cäsiumtelluriumfluorid, von H. L. WELLS und J. M. WILLIS. (*Amer. Journ. Science* [4] **12,** 190.)

Über die sauren Nitrate, von H. L. WELLS und F. J. METZGER. (*Amer. Chem. Journ.* **26,** 271—275.)

Es wurden einfach und zweifach saure Nitrate dargestellt, welche an der Luft Salpetersäure abgeben. *A. Thiel.*

Untersuchungen über Doppelnitrate, von H. L. WELLS und H. P. BEARDSLEY. (*Amer. Chem. Journ.* **26,** 275—278.)

Es wurden Doppelverbindungen von Cäsiumnitrat mit Ferrinitrat und Wismutnitrat, sowie von Thallonitrat mit Thallinitrat erhalten. *A. Thiel.*

Über die Allotropie des Phosphors, von RUD. WEGSCHEIDER und FELIX KAUFLER. (*Monatsh. Chem.* **22,** 700—706.)

Aus dem physikalischen und chemischen Verhalten der beiden Modifikationen des Phosphors ziehen die Verfasser den Schlufs, dafs nicht Polymorphie, sondern chemische Isomerie vorliegt. *A. Thiel.*

Über die neueren Arbeiten von Fittica, von SCHUYTEN. (*Bull. l'Assoc. Belge Chim.* **15.**)

Verfasser hält FITTICA's Resultate für durchaus wahrscheinlich. *A. Thiel.*

Über ein Salz des vierwertigen Antimons, von H. L. WELLS und F. J. METZGER. (*Amer. Chem. Journ.* **26,** 268—271.)

Über Doppelsalze des Antimonpentachlorids, von R. F. WEINLAND und FR. SCHLEGELMILCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2633—2635.)

Gewinnung von Ferrosilicium mittels Elektrizität, von GUSTAVE GIN. (*Elektrochem. Zeitschr.* **8,** 148—156.)

Über Doppelchloride von Cäsium und Thorium, von H. L. WELLS und J. M. WILLIS. (*Amer. Journ. Science* [4] **12,** 191—192.)

Über die Reinigung von Cäsiummaterial, von H. L. WELLS. (*Amer. Chem. Journ.* **26,** 265—268.)

Über die Existenz des Ammoniums, von OTTO RUFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2604—2607.)

Bei der Elektrolyse von Jodammonium in flüssigem NH_3 bei -95^0 und 60 Atmosphären wurde an Stelle des Ammoniums nur Wasserstoff abgeschieden. *A. Thiel.*

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässerige Metallsalzlösungen, von A. MAILHE. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 786—793.)

Einwirkung von Wasserstoff auf Quecksilbersulfid, von H. PÉLABON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 777—785.)

Sind Quecksilber, Quecksilbersulfid, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff mit einander im Gleichgewicht, so enthält das Gasgemisch bei 360° 78.67 %; bei 440° 85.29 % und bei 540° 92.10 % dem Volum nach an Schwefelwasserstoff, und zwar ist das Mischungsverhältnis vom Gasdruck unabhängig. Ist kein überschüssiges Quecksilber zugegen, so verschieben sich die Gleichgewichtsverhältnisse, auch übt dann der Anfangsdruck einen Einfluſs aus. Beides lieſs die Theorie vorhersehen, auch die quantitativen Ergebnisse der Versuche sind mit der Theorie in voller Übereinstimmung. *F. W. K.*

Neue Bestimmung der Dichte der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink- und Zinn-Zinklegierungen, von E. MAY. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 289 bis 291.)

Das spezifische Volum als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen, von E. MAY. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 292—306.)

Über die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd, von O. KÜHLING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2849—2852.)

Bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Lösung von Chlornatrium, die suspendiertes, frisch gefälltes Kupferoxyd enthält, entsteht ein basisches Chlorid, während bei Gegenwart von Antimonnitrat basisches Karbonat gebildet wird. *A. Thiel.*

Über die Flüchtigkeit des Bleioxyds, von M. STOERMER. (*Chem. Ztg.* **25,** 818.)

Es handelt sich um die Verflüchtigung von Blei aus Bleigläsern in reduzierendem und in oxydierendem Feuer. *A. Thiel.*

Die Sulfohaloïde des Bleis, von VIKTOR LENHER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 680—682.)

Für die Entstehung der Bleisulfohaloïde ist, wie zu erwarten, das Verhältnis der Konzentrationen der Schwefelionen, Halogenionen und Bleiionen maſsgebend. Eine Untersuchung über Gleichgewichtszustände wurde quantitativ nicht unternommen. *A. Thiel.*

Über das radioaktive Blei, von K. A. HOFMANN und EDUARD STRAUSS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 3033—3039.)

Das durch mehrfache Fraktionierung erhaltene radioaktive Blei ist dem gewöhnlichen Blei sehr ähnlich, unterscheidet sich von ihm aber z. B. durch die leichtere Zersetzbarkeit des Sulfids durch Salzsäure, die

Löslichkeit des Chlorids in Natriumchloridlösung und die Unzerlegbarkeit des Chromats durch verdünnte Schwefelsäure. Die Wirkung des Radiobleisulfats auf die photographische Platte ist stärker, als die der radioaktiven Wismutpräparate, und verschwindet bei Überführung in andere Verbindungen. Die Wismutpräparate entladen jedoch viel rascher das Elektroskop, als Bleipräparate. Durch Erhitzen auf 450° wird die Aktivität der letzteren wesentlich gesteigert. *A. Thiel.*

Über nitrilopentachloroosmiumsaure Salze und die Konstitution der Osmiumsäure, von A. WERNER und K. DINKLAGE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2698—2703.)

Über das Borimid, $B_2(NH)_3$, von ALFRED STOCK und MARTIN BLIX. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3039—3047.)

Über einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums, von O. BRUNCK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2733—2735.)

Durch Zusammenschmelzen der Komponenten wurden krystallisierte Anteile erhalten, die aus dem stets überschüssigen Aluminium durch 2 $^0/_0$ige Salzsäure herausgelöst wurden. Ihre Unlöslichkeit in 2 $^0/_0$iger Salzsäure wird als Kriterium für die Existenz der „Verbindungen" Cu_4Al_9, $FeAl_3$, $NiAl_3$, Co_3Al_{13}, Mn_2Al_7, Pt_3Al_{10} angesehen. Ein Überschufs der anderen Komponente wurde nicht angewandt. Die mitgeteilten Versuche sind kein vollgültiger Beweis für die Entstehung von Verbindungen. *A. Thiel.*

Über die Luminiscenzspektren der seltenen Erden, von E. BAUR und R. MARC. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2460—2466.)

Von den seltenen Erden geben Lanthan, Yttrium und Gadolinium in ganz reinem Zustande kontinuierliche Spektren. Die früher beobachtete Diskontinuität rührt von spurenweise beigemischtem Erbium, Neodym und Praseodym her. Diese letzten drei gaben, auch anderen Stoffen, am besten Calciumsulfat, beigemischt, die früher dem Gadolinium und Yttrium zugeschriebenen diskontinuierlichen Spektren. Diese treten aber nur bei geringeren Konzentrationen der leuchtenden Erden in dem „festen Lösungsmittel" auf und verschwinden bei 10 $^0/_0$ Gehalt meist schon völlig. *A. Thiel.*

Über Indium, von CARL RENZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2763 bis 2765.)

Das Indiumhydroxyd zeigt saure Eigenschaften und bildet Salze von der Formel $MInO_2$. *A. Thiel.*

Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze, von W. MANCHOT und O. WILHELMS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2479—2490.)

Die Verfasser haben gefunden, dafs Ferrosalze mehr freien Sauerstoff und ebenso mehr Wasserstoffperoxyd verbrauchen, als dem Übergange in

Ferrisalz entspricht, und nehmen zur Erklärung die intermediäre Bildung des Eisensuperoxyds FeO_2 an.

Die Thatsache, dafs Ferrosulfat und Wasserstoffperoxyd unter gewissen Bedingungen neben einander bestehen können, stellt ein Analogon dar zu der vom Referenten gemachten Beobachtung, dafs Schwefelwasserstoff und Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung lange Zeit neben einander nachzuweisen sind, während das viel schwächere Oxydationsmittel Jod momentan Schwefelabscheidung giebt. *A. Thiel.*

Krystallographische Untersuchung einiger Luteokobaltiaksalze, von T. Klobb. (*Bull. Soc. franç. minéral.* **24,** 307—322.)

Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen, von A. Werner und Ch. Herty. (*Zeitschr. phys. Chemie* **38,** 331—352.)

Über mangansaures und manganigsaures Baryum, von G. Kassner und H. Keller. (*Arch. Pharm.* **239,** 473—490.)

Die Verfasser haben gefunden, dafs bei der Überführung von Kaliumpermanganat in Manganat etwa $1^1/_2$—2mal soviel Kaliumhydroxyd verwendet werden mufs, als der Gleichung

$$2KMnO_4 + 2KOH = H_2O + 2K_2MnO_4 + O$$

entspricht, da sonst beim Lösen Zerfall des Manganats eintritt. Dieses Resultat überrascht niemanden, der die bekannten Beständigkeitsverhältnisse der Mangansäuren kennt. Falsch wäre es aber, daraus Schlüsse auf den Reaktionsverlauf in einem anderen Zustande, als wässeriger Lösung, ziehen zu wollen. *A. Thiel.*

Über die Existenz des Trichlorotriaquochroms, von P. Pfeiffer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2559—2564.)

Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren, von Eberhard Brauer. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 441 bis 486.)

„Schwingendes“ Chrom zeigt gegen kontinuierlich sich auflösendes Chrom (von konstantem Potential) in Momenten rascherer Auflösung gröfsere, in solchen langsamerer Auflösung kleinere Lösungstension. Durch Strömung des Elektrolyten, deren Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt, läfst sich das „Schwingen“ beseitigen.

Schwefelwasserstoff und Arsenverbindungen beeinflussen das „Schwingen“. *A. Thiel.*

Uranylchlorid und Wasser, von F. Mylius und R. Dietz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2774—2778.)

Beitrag zur Kenntnis des Uranylsulfats, von W. Oechsner de Coninck. (*Bull. Acad. Belge* **1901,** 483—485.

Bücherschau.

Dr. F. Rüdorff's Grundriſs der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Völlig neu bearbeitet von Dr. ROBERT LÜPKE, Oberlehrer am Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin. I. Teil. Anorganische Chemie. 446 Seiten mit 290 Holzschnitten und 2 Tafeln. 12. Auflage. Preis 4.20 Mk., geb. 4.80 Mk. (Berlin, H. W. MÜLLER, 1902.)

Wie das im vorigen Hefte besprochene Lehrbuch LORSCHEID's ist der vorliegende Band die Neubearbeitung eines alteingeführten Schulbuches, des Grundrisses der Chemie von RÜDORFF. Das ist es jedoch nur nach Aus sage des Titelblattes, denn in Wahrheit ist es eine ganz selbständige, neue Arbeit, neu in den Einzelheiten, neu in der Anlage und neu in dem ganzen Geiste, der sie durchdringt. Es ist der neue, nach jeder Richtung hin befruchtend und anregend wirkende Geist der modernen, allgemeinen Chemie, der mit vorliegendem trefflichen Buche seinen Einzug in unser Realgymnasium hält. Von welchem Standpunkte aus LÜPKE seine Arbeit in Angriff genommen hat, wird am besten aus der Wiedergabe eines Abschnittes aus dem Vorwort hervorgehen: „Die Fortschritte der Chemie basieren in erster Linie auf der konsequenten Anwendung des Energieprinzips, welches heutzutage alles naturwissenschaftliche Denken beherrscht. Daher darf auch ein für den chemischen Unterricht an höheren Schulen bestimmtes Lehrbuch die Beziehungen der chemischen Energie zu den anderen Energieformen nicht auſser acht lassen, zumal bereits viele Lehrbücher der Physik den energetischen Standpunkt vertreten. Es sind also die Grundlehren der Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie in den Plan eines Lehrbuches der Chemie aufzunehmen. Nur sollen sie nicht einzeln für sich behandelt werden, sondern der gesamte Unterrichtsgang muſs von den Sätzen dieser Gebiete der physikalischen Chemie, besonders von der Theorie der elektrolytischen Dissoziation den Ionen, ohne welche man nicht mehr auskommt, durchdrungen sein. Werden hierdurch auch die Anforderungen an das Fassungsvermögen der Schüler etwas erhöht, insofern die Vorgänge nicht nur, wie bisher, beschrieben, sondern mit einander

in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden, so darf man doch von denselben Schülern, welche den heutigen Ansprüchen des physikalischen Unterrichts genügen, auch erwarten, dafs sie die Grundzüge der neuen Lehren der Chemie verstehen."

Wie man sieht, vertritt hier der Verfasser auch hinsichtlich des Schulunterrichtes dieselben Forderungen, die seit Jahren OSTWALD und wiederholt auch der Referent bezüglich des Universitätsunterrichtes in der Chemie gestellt hat. Dafür, dafs diese Forderungen, die hinsichtlich des Universitätsunterrichtes längst ihre Feuerprobe bestanden haben, auch hinsichtlich des Schulunterrichtes keine himmelstürmenden und unerreichbaren sind, bürgt allein schon die Thatsache, dafs LÜPKE sich seit fast 20 Jahren als hervorragend tüchtiger, anregender und erfolgreicher Lehrer bewährt und seinen Namen in der Unterrichtslitteratur schon lange durch die drei Auflagen seiner trefflichen kleinen Elektrochemie bekannnt gemacht hat. Die Behandlungsweise der Chemie, die er in vorliegendem „Grundrifs" anwendet, hat sich in jahrelanger Anwendung im Schulunterricht bewährt, und diese Behandlungsweise ist in pädagogischer Hinsicht allen anderen so weit überlegen, dafs alle anderen Schullehrbücher der Chemie neben dem LÜPKE'schen ohne weiteres ihre Existenzberechtigung verlieren. Da diese anderen Bücher zum Teil an sich schon sehr minderwertig sind, so läge es im allgemeinen Interesse, wenn das LÜPKE'sche Buch das in den preufsischen Realgymnasien und Oberrealschulen — das veraltete Gymnasium behält ja leider für ernste Behandlung moderner Lehrgegenstände keine Zeit übrig — allgemein eingeführte Lehrbuch der Chemie würde. Es wäre in höchstem Grade erfreulich, wenn die preufsische Unterrichtsverwaltung in dieser Richtung ihren ausschlaggebenden Einflufs ausübte. *F. W. K.*

Die Cyankaliumlaugung von Golderzen. JAMES PARKS „Cyanide Process of Gold Extraction". Frei bearbeitet, vermehrt und eingeleitet von ERNST VICTOR, Dipl. Ing. Autorisierte Ausgabe. Mit Titelbild. 14 Tafeln und 15 Abbildungen. Wien, Pest, Leipzig, A. HARTLEBEN. 1902. 15 Bogen. Oktav. 5 Mk.

Das englische Original, das in Neu-Seeland in der dritten Auflage erschienen ist, hatte noch kein gleichwertiges Buch in deutscher Sprache aufzuweisen, in welchem die interessanten Cyanidprozesse der Goldlaugerei ausführlich beschrieben waren. Diese Industrie, in Europa wohl nur weniger gekannt, hat sich in den Goldländern in den letzten Jahren zu einer enormen Gröfse entwickelt, es ist daher dem Autor als ein Verdienst anzurechnen, ein Buch geschaffen zu haben, das auch denjenigen deutschen Lesern zugänglich ist, die nicht über das englische Original verfügen. Allerdings hat der Bearbeiter das Original teilweise gekürzt, aber nicht zum Schaden des Buches, auch hat er verschiedene neue Kapitel hinzugefügt. So wurde eine Einleitung vorangestellt, die einen

Überblick über die Gewinnung und Aufbereitung von Golderzen giebt und ein besonderes Kapitel über die verschiedenen Laugungsmethoden in den verschiedenen Ländern. Beide interessant und gut geschrieben.

Das Buch, welches mit recht netten Abbildungen (photographische Darstellung einzelner Fabriksräumlichkeiten aus Transvaal u. s. w.) versehen ist, giebt ein anschauliches Bild von der in der Ferne arbeitenden Industrie des Goldes, und ist so recht aus der Praxis herausgeschrieben. Trotzdem ist dasselbe auch in den theoretischen Teilen ganz gut und es sind z. B. BODLÄNDER's Arbeiten über die Löslichkeit des Goldes in Cyankalium bei der Erklärung der Vorgänge berücksichtigt. Im übrigen liegt das Schwergewicht des Büchleins natürlich in den praktischen Teilen, Apparatur der Laugung, Zinkfällungsprozefs, Siemens und Halske-Prozefs. — Da die Industrie der Cyankaliumlaugung von Golderzen sich meist in englisch sprechenden Ländern entwickelt hat, so treffen wir auch auf eine Reihe von technischen Ausdrücken, die, wie der Bearbeiter betont, mit Vorsicht zu übersetzen waren; mit Recht ist daher dem Büchlein ein Verzeichnis der betreffenden Fachausdrücke im Englischen als Anhang beigefügt.

Das treffliche Werkchen sei bestens empfohlen. *Rich. Lorenz.*

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Sauerstoffverbindungen des Selens und des Tellurs.

Von

A. Gutbier.

Nach den ausgezeichneten Resultaten, welche ich bei der Anwendung des Hydrazinhydrates für die quantitative Bestimmung des Selens und des Tellurs erhalten hatte, erschien es mir interessant, auch das Verhalten des Phenylhydrazins gegen die Sauerstoffverbindungen der beiden genannten Elemente zu studieren.

Bei diesen Versuchen hat es sich gezeigt, daſs das Phenylhydrazin wohl auch in quantitativer Weise reduzierend auf diese Verbindungen einwirkt; aber, wie vorauszusehen war, entstehen aus dem Phenylhydrazin Zersetzungsprodukte, welche aus dem feinverteilten Tellur nur schwierig oder kaum wieder zu entfernen sind, und welche deshalb die Einführung des Phenylhydrazins in der quantitativen Analyse nur unter ganz besonderen Bedingungen, auf welche ich hier nicht näher eingehen will, gestatten.

Über die Versuche, welche zur Isolierung eines prächtig krystallisierenden Salzes, des selensauren Phenylhydrazins führten, sei im folgenden kurz berichtet.

1. Tellurdioxyd, in möglichst verdünnter, salzsaurer Lösung, wird von Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erwärmung der Flüssigkeit und stürmischer Stickstoffentwickelung zur Tellur reduziert; läſst man das Phenylhydrazin zu einer abgekühlten Tellurdioxydlösung hinzuflieſsen, so tritt in der Kälte erst Bildung von Phenylhydrazinchlorhydrat ein, welches dann bei geringer Erhöhung der Temperatur die Reduktion des Tellurdioxydes zu metallischem Tellur bewirkt.

2. Wässrige Lösungen von Tellursäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in jeglicher Konzentration durch das Phenylhydrazin

nach und nach, ohne dafs eine heftige Reaktion eintritt, zu Tellur reduziert; intermediär bildet sich allerdings ein hellgelb gefärbter Niederschlag, welcher anscheinend das tellursaure Phenylhydrazin darstellt, der sich aber leider unter keinen Umständen isolieren läfst, da dieses Produkt beim Umkrystallisieren, sei es in Wasser oder verdünntem Alkohol, und dadurch bedingter Erhöhung der Temperatur sich unter Abscheidung von Tellur nach und nach zersetzt; andererseits gelang es aber auch nicht, durch Anwendung absoluten Alkoholes zu einem wohldefinierten Salze zu gelangen, da sich die Tellursäure in diesem Lösungsmittel nicht löste. Auch bei niederer Temperatur konnte ein besseres Resultat nicht erhalten werden, da hierbei keine Reaktion zwischen der Tellursäure und dem Phenylhydrazin eintritt.

3. Selendioxyd, welches sich ja auch in verdünntem Alkohole auflöst, giebt weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung ein Salz, sondern wird ebenfalls, wie das Tellurdioxyd, unter sehr heftiger Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur zu rotem Selen reduziert. Läfst man die Reaktion in einerabgekühlten, alkoholischen Lösung verlaufen, so kann man unter Umständen ein sogenanntes Organosol des Selens — d. h. eine Pseudolösung des Elementes in Alkohol — erhalten, welches indessen sehr wenig beständig ist und bald unlösliches Selen abscheidet.

4. Eine wässrige Lösung von Selensäure wird durch Phenylhydrazin nur sehr langsam zu metallischem Selen reduziert, indem erst beim Kochen einer solchen Reaktionsflüssigkeit langsam Rotfärbung eintritt. Löst man aber konzentrierte Selensäure in Alkohol und läfst man zu einer solchen Lösung Phenylhydrazin zufliefsen, so erhält man einen gelblich gefärbten Niederschlag, der im verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, gekocht, ein prächtig krystallisierendes, farbloses Salz ergiebt, welches unter dem Mikroskope aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln zusammengesetzt erscheint und selbst an trockener Luft beständig ist; an feuchter Luft zersetzt es sich unter geringer Abscheidung von rotem Selen.

Dieses Produkt, welches nach der Analyse das normale Phenylhydrazinseleniat — $(C_6H_5.NH—NH_2)_2H_2SeO_4$ — darstellt, löst sich in wenig heifsem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beim Aufkochen sofort eine rote Farbe annimmt und nach und nach das in ihm enthaltene Selen so quantitativ abscheidet.

Zur Analyse wurde das Produkt in heifsem Wasser gelöst und

mit Salzsäure so lange aufgekocht, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war und die geringe Menge des Niederschlages sich zu Boden gesetzt hatte; alsdann wurde erneut Salzsäure hinzugegeben und so lange gekocht, bis der Geruch nach Chlor vollkommen geschwunden war. Dadurch, dafs sich beim Kochen der Selensäure enthaltenden Lösung mit Salzsäure bekanntlich Chlor entwickelt, wurde das Phenylhydrazin vollkommen zerstört und der zurückbleibende Niederschlag war nur sehr gering. Hierauf wurde die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt, die Hauptmenge des Selens in der üblichen Weise mit Hydrazinhydrat ausgefällt, durch einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platintiegel nach Neubauer filtriert, gut ausgewaschen und bei derselben Temperatur abermals wieder bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das eingeengte Filtrat erwies sich bei der Prüfung als vollkommen selenfrei.

Die so ausgeführte Selenbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1016 gr Substanz ergab 0.0219 gr Se.

Berechnet für $(C_6H_5NH—NH_2)_2H_2SeO_4$:	Gefunden:
21.88 % Se.	21.55 % Se.

Hierdurch ist also das Produkt als ein normales selensaures Salz des Phenylhydrazins, welchem die Formel $(C_6H_5NH—NH_2)_2H_2SeO_4$ zukommt, erwiesen.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1902.

Über neue quantitative Trennungsmethoden des Tellurs vom Antimon.

A. Gutbier.

Bekanntlich ist das Antimon ein häufig angetroffener Begleiter des Tellurs; alle wichtigeren ungarischen Tellurerze, also namentlich Schrifterz und Blättererz — Nagyágit — und auch das von den ungarischen Hütten bezogene Rohtellur[1] sind antimonhaltig, und bei der quantitativen Analyse dieser interessanten Mineralien und des Rohtellurs hat man Trennungen dieser beiden Elemente auszuführen.

Bis jetzt sind zwar schon drei Methoden zur quantitativen Trennung von Antimon und Tellur ausgearbeitet worden; indessen leiden sie aber an gewissen Mängeln und geben nicht ganz einwandfreie Resultate.

Die erste und älteste Methode beruht auf der Fällbarkeit des Tellurs in salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd; sie ist diejenige Trennungsmethode, die bis vor kurzer Zeit am meisten in Gebrauch war, aber sie ist trotzdem durchaus nicht so einwandsfrei, als es auf den ersten Blick erscheinen könnte. Es ist schon lange bekannt, dafs man Tellur bei Reindarstellung als Präparat durch Ausfällen mit schwefliger Säure aus Lösungen, die noch andere Elemente enthalten, nicht rein erhalten kann; enthält z. B. eine Lösung Tellur und Antimon — oder auch, wie ich nachgewiesen habe,[2] Tellur und Wismut — nebeneinander, so wird ein Teil des letzteren immer mitgefällt, selbst wenn die Menge der freien Salzsäure eine sehr grofse (bis 20 $^0/_0$) ist.

Schon aus diesem Grunde wird daher die Methode hier genau so zu verwerfen sein, wie bei der gewichtsanalytischen Trennung von Tellur und Wismut; um aber die Methode in der Praxis doch

[1] Vergl. A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32**, 31.

[2] Vergl. A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **31**, 331.

noch anwenden zu können, hat Rose[1] vorgeschlagen, die salzsaure Lösung mit Weinsäure im Überschusse zu versetzen, um ein gleichzeitiges Ausfallen des Antimons nach Möglichkeit zu verhindern. Indessen haben Muthmann und Schröder[2] nachgewiesen, dafs auch auf Zusatz von Weinsäure zu einem Gemisch von Tellurdioxyd und antimoniger Säure erhebliche Mengen von Antimon im Tellurniederschlage zu finden sind.

Eine zweite Methode hat Wöhler[3] angegeben, welcher die feingepulverten Tellurerze mit verkohltem Weinstein unter Luftabschlufs einige Stunden im Tiegel glüht, die Schmelze mit Wasser auszieht und das hierbei in Lösung gegangene Tellurkalium durch Einblasen von Luft zersetzt, wobei sich sämtliches in der Lösung enthaltenes Tellur in metallischem, meist sogar krystallinischem Zustande absondert.

Dieses Verfahren kann indessen wegen der überaus grofsen Zersetzlichkeit des Tellurkaliums keine genauen Resultate ergeben; es ist nämlich, wie Muthmann und Schröder[4] nachgewiesen haben, unmöglich, eine Lösung von Tellurkalium aus einem Gefäfse in ein anderes zu giefsen, ohne dafs sich hierbei mehr oder weniger grofse Mengen metallischen Tellurs abscheiden, und deshalb kann auch diese Methode in der analytischen Chemie keine Anwendung finden.

Ein drittes Verfahren haben endlich Muthmann und Schröder[5] ausgearbeitet und zur Analyse von ungarischen Tellurerzen verwendet. Dasselbe beruht auf folgenden Beobachtungen:

Schwefelantimon ist in genügend konzentrierter Salzsäure leicht löslich, und zwar zu Chlorür unter Ausscheidung von Schwefel:

$$6HCl + Sb_2S_5 = 2SbCl_3 + 3H_2S + S,$$

während Tellursulfid von starker Salzsäure nicht angegriffen werden soll.

Das Verfahren besteht also darin, dafs man die mit Schwefelwasserstoff ausgefällten Sulfide in einer wässrigen Lösung von Schwefelkalium löst, und diese Lösung in heifse, 20%ige mit Weinsäure versetzte Salzsäure eingiefst, wobei sich das Tellursulfid abscheidet, während Antimon als Chlorür in Lösung bleibt; man

[1] Analytische Chemie, 6. Aufl., II. Teil, S. 438.
[2] *Z. anorg. Chem.* **14**, 433—436.
[3] Mineralchemie, 2. Aufl., S. 109.
[4] l. c.
[5] l. c.

digeriert einige Zeit, bis der Niederschlag sich völlig zu Boden gesetzt hat, filtriert dann ab und fällt im Filtrate das Antimon mit Schwefelwasserstoff aus.

Ich habe zu dieser Methode folgendes zu bemerken:

Die angegebene Konzentration (20 %) der Salzsäure genügt nicht ganz zur vollständigen Lösung des Antimonsulfides, wenn, wie es in diesem Falle geschieht, ein ziemlich erheblicher Teil der Säure durch die einfliefsende Schwefelkaliumlösung abgestumpft wird; man sieht dies schon an der Farbe des Niederschlages, der nach dem Aufkochen nicht einheitlich schwarz gefärbt, sondern bräunlich war; reine Niederschläge von sogenanntem Tellursulfid sind vollkommen schwarz.

Ferner genügt ein einfaches Digerieren des Niederschlages nicht ganz zur vollständigen Abscheidung des Niederschlages, sondern die überstehende Flüssigkeit erscheint selbst nach stundenlang fortgesetztem Digerieren noch trübe; kocht man dagegen einmal stark auf, so setzt sich der Niederschlag gut ab.

Durch dieses Aufkochen wird aber ein anderer Übelstand erzeugt: der mit Schwefelwasserstoff in Tellurlösungen erzeugte Niederschlag besteht, wie bereits bekannt und wie ich nächstens noch durch einige Experimente nachweisen werde, nur im statu nascendi aus TeS_2 resp. TeS_3; nach kurzer Zeit stellt der Niederschlag ein Gemenge von Tellur und Schwefel dar. Frisch gefälltes Tellur besitzt nun aber, wie ich gezeigt habe,[1] die unangenehme Eigenschaft, sich unter starker Salzsäure zu oxydieren und darin in Lösung zu gehen. Wenn diese Oxydationsfähigkeit schon bei Gegenwart kalter konzentrierter Salzsäure Lösung des entstandenen Tellurdioxyds gestattet, so mufs dies natürlich beim Aufkochen solcher Lösungen erst recht stattfinden. Und dies ist in der That der Fall: Es wird meist ein etwas zu hoher Wert für Antimon gefunden, während die Tellurbestimmung zu niedrige Zahlen — ich beobachtete einmal sogar einen Mindergehalt von 2 % — ergiebt.

Immerhin ist aber diese Methode von allen bisher existierenden die beste, und liefert für Bestimmungen, die keine absolute Genauigkeit erfordern, hinreichend gute Resultate. Auf jeden Fall empfiehlt es sich, die erhaltenen Niederschläge durch erneutes Lösen und Fällen zu rektifizieren.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 32, 44.

Es kam mir nun besonders darauf an, eine Methode auszuarbeiten, bei welcher eine gleichzeitige Fällung von Tellur und Antimon ausgeschlossen war, die also auf dem Prinzipe der Roseschen Methode — s. o. — beruhte, ohne aber gleichzeitig die unangenehmen Eigenschaften — d. h. ein Mitfällen des Antimons- zu zeigen.

Als Trennungsmittel, welche diesen Anforderungen vollständig entsprachen, fand ich Hydrazinhydrat, resp. dessen Chlorhydrat — dagegen nicht das Hydrazinsulfat[1] — und Hydroxylaminchlorhydrat. Beide Reduktionsmittel verhalten sich Antimonlösungen, als solchen, gegenüber genau wie Ammoniak, d. h. sie erzeugen in ihnen weifse Niederschläge des Hydroxydes, welche bei Gegenwart von Weinsäure nicht eintreten.

Es erscheint nun auf den ersten Blick merkwürdig, dafs Reduktionsmittel, welche ja viel stärker sind, als schweflige Säure, sich den gemischten Lösungen von Antimon und Tellur gegenüber, bei Gegenwart von Weinsäure, so ganz anders verhalten, als die schwache schweflige Säure, d. h. dafs sie Antimon nicht einmal in Spuren ausfällen und so als ausgezeichnete Trennungsmittel für diese beiden Elemente — selbst, wenn das Eine oder Andere nur in minimalen Mengen vorhanden ist — gelten müssen. Vielleicht beruht die Eigenschaft dieser beiden Reduktionsmittel auf der von ihnen in der Reaktionsflüssigkeit indirekt hervorgerufenen alkalischen Reaktion, welch letztere es nicht gestattet, dafs das Antimon als solches zur Fällung gebraucht wird.

Die Methoden, welche wiederum den Vorzug grofser Reinlichkeit und — was namentlich die Verwendung von Hydrazinhydrat anbetrifft — einer äufserst raschen Erledigung der Analyse haben, ergeben bei einigermafsen vorsichtigem Arbeiten äufserst zufriedenstellende Resultate, wie aus den Beleganalysen ersichtlich ist.

1. Die Trennung des Antimons vom Tellur durch Hydrazinhydrat.

Zur Ausführung der Analysen wurde — falls nicht die gemischten Lösungen zur Anwendung kamen — folgendermafsen verfahren.

Abgewogene Mengen chemisch reinen Tellurs — erhalten durch Reduktion von reinstem Tellurdioxyd im Wasserstoffstrome — und chemisch reinen Antimons — von Merck — wurden in möglichst

[1] Vergl. A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **31**, 335.

heifsem, verdünntem Königswasser aufgelöst und in einer Porzellanschale mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade so oft eingedampft, bis man sicher sein konnte, dafs im Rückstande keine Salpetersäure mehr vorhanden ist. Alsdann wurde der Rückstand mit heifser, sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, welche man mit einem grofsen Überschusse einer jedesmal frisch bereiteten Lösung von Weinsäure versetzt hatte, und die Flüssigkeit nach ev. Filtrieren mit einem Überschusse von verdünntem, angewärmtem Hydrazinhydrat versetzt.

Die Abscheidung des Tellurs erfolgt nun in einer gut bedeckten Porzellanschale nach der bereits beschriebenen Art und Weise;[1] das ausgeschiedene Tellur wird auf einem bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem NEUBAUER'schen Platintiegel gesammelt, zuerst mit wenig verdünnter Salzsäure und dann mit lauwarmen Wasser vollständig ausgewaschen; der Tiegel wird alsdann abermals bei 105° rasch bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Im Filtrate wird alsdann nochmals mit Hydrazinhydrat auf vollständige Abscheidung des Tellurs geprüft, und der ev. noch auftretende Tellurniederschlag in der gleichen Weise zur Wägung gebracht.

Das nunmehr erhaltene Filtrat wird mit starker Salzsäure aufgekocht, dann mit heifsem Wasser versetzt und mit Schwefelwasserstoffgas in der Wärme gesättigt; ist der so erhaltene Niederschlag gleichmäfsig orangerot gefärbt, so ist die Trennung gelungen, enthält er dagegen schwarze Partikelchen, so war zu wenig Hydrazinhydrat angewendet worden und infolgedessen hatte sich das Tellur nicht quantitativ abscheiden können. Der Niederschlag mufs dann in einem solchem Falle durch Wiederholung der Fällungsmethode gereinigt werden. Im allgemeinen ist bei nicht gar zu sparsamer Verwendung des Hydrazinhydrates ein Auftreten von Tellur im Antimonniederschlage so gut wie ausgeschlossen.

Hat man, wie z. B. im Analysengange, die gemischten Sulfide von Antimon und Tellur erhalten, so werden dieselben, wie üblich, entweder durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser oxydiert und die salzsaure Lösung des Rückstandes — nach Entfernung der Schwefelsäure[2] — genau so, wie es oben angegeben wurde — behandelt.

Was nun die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons anbelangt, so kann bekanntlich der durch Schwefelwasserstoff erzeugte

[1] Vergl. A. GUTBIER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2724—2726.

[2] Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **31**, 331.

Niederschlag als solcher nicht zur Wägung gebracht werden, da er nicht reines Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, sondern ein Gemenge von Sb_2S_5, Sb_2S_3 und S darstellt.

Nach den ausgezeichneten Untersuchungen von O. BRUNCK[1] kommt Antimon am sichersten als Tetraoxyd zur Wägung, und diese Art von quantitativer Bestimmung würde auch sicher angewandt worden sein, wenn es sich darum gehandelt hätte, in irgend einer Tellurantimonverbindung das Antimon genau quantitativ nachweisen zu müssen. In diesem Falle aber, wo es nur darauf ankam, nachzuweisen, dafs die Methode die quantitative Trennung von Tellur und Antimon gestattet, und wo meist bestimmte Antimonlösungen zur Verwendung kamen, wird es wohl aber kaum verübelt werden können, wenn man sich einer, rascher zum Ziel führenden Methode, nämlich der Überführung des Sulfidgemenges in Antimontrisulfid bediente.

Diese Art und Weise der Antimonbestimmung liefert aber auch Resultate, die im allgemeinen als recht günstig zu bezeichnen sind, denn gröfsere Differenzen als 0.00035 g im Mittel konnten nicht beobachtet werden.

Die Überführung des Antimonsulfidgemenges kann bekanntlich durch Erhitzen des Niederschlages in einer Kohlensäureatmosphäre auf zweierlei Art und Weise erreicht werden. Man filtriert entweder den erhaltenen Niederschlag auf ein gewogenes Filter ab, trocknet ihn mitsamt dem Filter bei 75—90° bis zur Gewichtskonstanz, und erhitzt eine abgewogene Menge des Niederschlages in einem Porzellanschiffchen im Kohlensäurestrome, um aus dem dabei erhaltenen Gewichtsverlust den Gehalt des Niederschlages an Sb_2S_3 zu berechnen, oder man filtriert durch ein Filterrohr, wie dasselbe von JANNASCH[2] angegeben worden ist.

Die Filterröhrchen erfüllen aber ihren Zweck in der Weise, wie sie bisher in Gebrauch waren, nicht zur Zufriedenheit, denn die Filtrierröhrchen sind zu lang und aus zu starkem Glase angefertigt, welches ein stärkeres Erhitzen nicht gestattet; ferner ist ein grofser Übelstand der, dafs die Ablaufröhre nur kapillar ist, so dafs das Filtrieren selbst unter Anwendung einer gut wirkenden Saugpumpe nicht glatt von statten geht; die Röhre selbst ist so eng, dafs man den Niederschlag nur durch ein Trichterchen hineingiefsen kann,

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **34** (1895), 171.

[2] Praktischer Leitfaden der Gewichtsanlyse 1897, S. 145.

wodurch naturgemäſs äuſserst leicht Verluste entstehen. Eine Füllung des Röhrchens mit Asbest ist kaum anwendbar, da dieser sich so fest in die kapillare Öffnung des Ablaufrohres hineinsaugt, daſs ein bequemes Filtrieren von dem Augenblicke an nicht mehr möglich ist, wo Spuren des sich fest zusammenballenden Niederschlages auf dem Asbest lagern, während Glaswolle erst recht nicht anwendbar ist, da der fein verteilte Sulfidniederschlag in diesem Falle selbst ohne Anwendung der Saugpumpe glatt durch die Glaswolle hindurchgeht.

Da die Filterröhrchen an und für sich — auch für andere quantitative Analysen — recht praktisch sind und nur in der bisher üblichen Form ihren Zweck nicht erfüllten, habe ich versucht, dieselben einer kleinen Änderung — und, wie ich glaube, auch Verbesserung — zu unterziehen, indem ich sie vor allem kürzer und aus dünnerem Glase, welches das Erhitzen auf höhere Temperaturen bequem gestattet, anfertigte.

Meine Filtrierröhrchen haben im ganzen eine Länge von 11 cm, von denen 6 cm auf das mit 3 mm weiter Öffnung versehene Ablaufrohr kommen; die Weite des zur Aufnahme einer kleinen, durchlöcherten Porzellanplatte dienenden eigentlichen Filtrierrohres beträgt im Durchmesser 2 cm, so daſs man also bequem aus einem Becherglase direkt in das Röhrchen hineinfiltrieren kann; auf die Porzellanplatte saugt man eine angemessene Schicht feinen, ausgekochten Asbestes fest, die gerade genügt, um den Niederschlag zurückzuhalten.

Hat man gröſsere Mengen eines Niederschlages zu filtrieren, so benutzt man einfach 2—4 solcher Röhrchen, die sich ganz bequem in einem vierfach durchbohrten Korke anbringen lassen und vorschriftsmäſsig beschickt ca. 45 g wiegen.

Zur Ausführung der Bestimmung, bezw. der Überführung des Antimonsulfidgemenges in Sb_2S_3, verfährt man so, daſs man die Röhrchen mit feinstem, ausgekochtem und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschenem Asbest beschickt und dann bei hoher Temperatur — 150—200° — trocknet und dann in einem Strome trockener Kohlensäure erkalten läſst; nachdem Gewichtskonstanz eingetreten ist, filtriert man den Schwefelwasserstoffniederschlag durch die Röhrchen und wäscht ihn gut mit Schwefelwasserstoffwasser aus; darauf werden die Röhrchen bei 90—100° getrocknet, bis alle Feuchtigkeit vertrieben ist und dann in eine Klammer an einem Stativ schief eingespannt; nachdem man durch einen dicken Platindraht die Filterplatte in das Röhrchen hineingestoſsen hat, — eine Vorsichtsmaſs-

regel, die man keineswegs unterlassen darf, um ein etwaiges Zerspringen des Röhrchens, infolge der ungleichen Ausdehnung von Glas und Porzellan in der Hitze, zu verhindern — verbindet man das Röhrchen mit einem Kohlensäureapparat und vertreibt, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen, in der üblichen Weise getrockneten Kohlensäurestromes, den Schwefel dadurch, dafs man das Röhrchen mittels einer kleinen, hin- und herbewegten Bunsenflamme schwach erhitzt. Ist der überschüssige Schwefel entfernt, so läfst man das Röhrchen im Kohlensäurestrome erkalten, verschliefst es dann oben mit einem vollständig schliefsenden Korke und unten mit einem Gummischlauch, in dessen zweiter Öffnung ein kurzer Glasstab steckt, wägt hierauf und wiederholt dieselben Operationen so oft, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist.

Zu den Analysen, welche ich behufs der Trennung von Tellur und Antimon mittels Hydrazinhydrat ausführte, wandte ich zuerst Lösungen der beiden Elemente an (Analyse 1—3) und zwar je 20 ccm von $^1/_{10}$ Normal-Tellursäurelösung und je 10 ccm einer Antimonpentachloridlösung an. Die Tellursäurelösung enthielt nach der Berechnung in 20 ccm 0.1273 g Tellur, während der Gehalt der Antimonlösung mit 0.4598 g Sb in 10 ccm nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde.

Bei den weiteren Analysen verwendete ich die Elemente selbst, die mir in chemisch reinem Zustande zur Verfügung standen, und ich probierte bei Analyse 6 gleichzeitig die Anwendbarkeit der Methode im Analysengang, d. h. ich fällte die Lösung erst mit Schwefelwasserstoff und behandelte dann die ausgeschiedenen Sulfide nach der oben angegebenen Methode.

Analytische Belege:

1. Angewandt: 20 ccm *n*/10 Tellursäurelösung und 10 ccm der Sb_2Cl_5-Lösung.
   Gefunden wurden: 0.1282 g Te und 0.6450 g Sb_2S_3.
2. Angewandt: Dieselben Mengen wie bei 1.
   Gefunden wurden: 0.1290 g Te und 0.6439 g Sb_2S_3.
3. Angewandt: Dieselben Mengen wie bei 1 und 2.
   Gefunden wurden: 0.1269 g Te und 0.6438 g Sb_2S_3.
4. Angewandt: 0.1871 g Te und 0.1763 g Sb.
   Gefunden: 0.1875 g Te und 0.2468 g Sb_2S_3.

5. Angewandt: 0.1868 g Te und 0.2208 g Sb.
Gefunden: 0.1888 g Te und 0.3094 g Sb_2S_3.
6. Angewandt: 0.3532 g Te und 0.2925 g Sb.
Gefunden: 0.3541 g Te und 0.4088 g Sb_2S_3.

Zusammenstellung:

	Angewandt:	Gefunden:	Differenz:
1.	0.1273 g Te	0.1282 g Te	+0.0009 g
	0.4598 g Sb	0.4604 g Sb	+0.0006 g
2.	0.1273 g Te	0.1290 g Te	+0.0017 g
	0.4598 g Sb	0.4600 g Sb	+0.0002 g
3.	0.1273 g Te	0.1269 g Te	−0.0004 g
	0.4598 g Sb	0.4599 g Sb	+0.0001 g
4.	0.1871 g Te	0.1875 g Te	+0.0004 g
	0.1763 g Sb	0.1762 g Sb	−0.0001 g
5.	0.1868 g Te	0.1888 g Te	+0.0020 g
	0.2208 g Sb	0.2204 g Sb	−0.0004 g
6.	0.3532 g Te	0.3541 g Te	+0.0009 g
	0.2925 g Sb	0.2919 g Sb	−0.0006 g

2. Die Trennung des Tellurs vom Antimon durch Hydroxylaminchlorhydrat.

(Mitbearbeitet von Herrn F. Resenscheck.)

P. Jannasch und M. Müller[1] haben bereits über die Möglichkeit berichtet, das Tellur aus seinen Verbindungen und zwar in stark ammoniakalischer Lösung mittels Hydroxylaminchlorhydrat quantitativ ausfällen zu können.

Diese Methode wurde vor Beginn der Versuche einer eingehenden Prüfung an verschiedenen Tellurpräparaten unterzogen, und es ergab sich hierbei, dafs zwar eine quantitative Abscheidung eintritt, aber nicht, wie P. Jannasch und W. Heimann[2] mitteilen, nach $^3/_4$—1 stündigem Kochen, sondern erst nach stundenlangem Erhitzen, wobei das verdampfende Wasser und der Ammoniak fortwährend erneuert werden mufsten. Nach unseren Erfahrungen ist diese Methode der Tellurbestimmung absolut nicht zu empfehlen und steht selbst der wenig empfehlenswerten Reduktion des Elementes mit schwefliger Säure weit nach; es ist nicht ein einziges

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 2. 2388.
[2] l. c. S. 2387.

Mal gelungen, die quantitative Fällung des Tellurs bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen an einem Tage bewerkstelligen zu können, und das nach jedesmaligem Filtrieren stark eingeengte Filtrat erwies sich manchmal sogar noch nach der dritten und vierten Fällung als noch nicht ganz frei von Tellur, eine Thatsache, welche bei Anwendung von Hydrazinhydrat zur Reduktion des Tellurs noch nie beobachtet worden ist. Auch das Trocknen der verschiedenen Niederschläge bis zur Gewichtskonstanz hält stark auf und dient, infolge der leichten Oxydierbarkeit des frisch gefällten Tellurs, nicht zu einer Empfehlung dieser Methode. Verschiedene Versuche, durch Zusatz von Salzen wie Chlorammonium und Bromkalium in festem Zustande eine raschere und vollkommenere Abscheidung des Tellurs zu erzielen, haben zu keinem Resultate geführt.

Trotz aller Mängel, die diese Art und Weise der Tellurbestimmung zeigt, haben wir unsere Absicht ausgeführt und, wenn auch mit grofsem Zeitverluste, eine Reihe von Trennungen des Tellurs von Antimon mittels Hydroxylaminchlorhydrat durchführen können, welche beweisen, dafs auch auf diesem, wenig empfehlenswerten Wege eine gewichtsanalytische Trennung der beiden Elemente ausführbar ist.

Zur Ausführung der Trennungen wurden Lösungen von Antimonpentachlorid und Tellurdioxyd in Salzsäure angewandt, die Antimonlösung enthielt nach den auf verschiedene Weise ausgeführten Bestimmungen in 10 ccm im Mittel 0.1820 g Sb.

Die Tellurdioxydlösung stellten wir uns diesmal auf folgende Art und Weise dar: Das von verschiedenen Analysen zurückgebliebene chemisch reine Tellur wurde in einer Porzellanschale in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, und die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockene eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wurde nun unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe bei 110° scharf getrocknet, nach dem Erkalten bis zur neutralen Reaktion ausgekocht und geschmolzen; von dem so erhaltenen Tellurdioxyd stellten wir uns durch Auflösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure eine empirische Lösung dar, deren Gehalt mit Hydroxylaminchlorhydrat und Hydrazinhydrat in 25 ccm zu 0.1514 g Te im Mittel bestimmt wurde.

Zur Ausführung der Trennungen wurde fogendermafsen verfahren:

10 ccm der Antimonpentachloridlösung und 25 ccm der Tellurdioxyd- (Tellurtetrachlorid-) Lösung wurden vereinigt und mit einem grofsen Überschufs einer konzentrierten, jedesmal frisch bereiteten und filtrierten Lösung von Weinsäure versetzt; alsdann wurden 1—2 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzugegeben. Nachdem die Flüssigkeit schwach erwärmt und mit konzentriertem Ammoniak im Überschusse versetzt worden war, wurde nun erst die Hauptmenge des festen Hydroxylaminchlorhydrats (6—8 g) hinzugefügt. Hierauf wurde die Flüssigkeit in der von P. Jannasch und M. Müller[1] angegebenen Weise so lange unter fortwährendem Erneuern des verdampfenden Ammoniakes gekocht, bis der Niederschlag sich vollkommen zu Boden gesetzt hatte und die Flüssigkeit wieder klar geworden war.

Alsdann wurde rasch durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter oder durch einen, auf gleiche Weise präparierten Neubauerschen Tiegel filtriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und abermals bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Filtrat wurde eingedampft, abermals in der gleichen Weise behandelt, und diese ganze Operation wurde nun so oft wiederholt, bis das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat selbst bei lange Zeit andauerndem Erhitzen klar blieb, was, wie oben erwähnt, erst nach mehrmaliger Fällung erreicht werden konnte.

Alsdann wurde das Filtrat mit starker Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Die Fällung und Bestimmung des Antimons wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

Analytische Belege:

1. Angewandt: 10 ccm Sb_2Cl_6-Lösung und 25 ccm TeO_2-Lösung.
   Gefunden wurden: 0.2545 g Sb_2S_3 und 0.1514 g Te.
2. Angewandt: Dieselben Mengen wie bei 1.
   Gefunden wurden: 0.2547 g Sb_2S_3 und 0.1513 g Te.
3. Angewandt: Dieselben Mengen wie bei 1.
   Gefunden wurden: 0.2551 g Sb_2S_3 und 0.1518 g Te.
4. Angewandt: Dieselben Mengen wie bei 1.
   Gefunden wurden: 0.2552 g Sb_2S_3 und 0.1510 g Te.

---

[1] l. c. S. 2389.

Zusammenstellung:

	Angewandt:	Gefunden:	Differenz:
1.	0.1820 g Sb	0.1818 g Sb	−0.0002 g
	0.1514 g Te	0.1514 g Te	±0.0000 g
2.	0.1820 g Sb	0.1819 g Sb	−0.0001 g
	0.1514 g Te	0.1513 g Te	−0.0001 g
3.	0.1820 g Sb	0.1822 g Sb	+0.0002 g
	0.1514 g Te	0.1518 g Te	+0.0004 g
4.	0.1820 g Sb	0.1822 g Sb	+0.0002 g
	0.1514 g Te	0.1510 g Te	−0.0004 g

Herrn F. Resenscheck spreche ich auch an dieser Stelle für seine vortreffliche, mit grofser Geduld geleistete Unterstützung meinen besten Dank aus.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität, Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen 4. Juli 1902.

Untersuchungen über die Verbindungen von Schwefel und Tellur.

Von

A. Gutbier und F. Flury.

Die Verbindungen, welche das Tellur eventuell mit dem Schwefel eingehen könnte, sind aus zwei Gründen interessant und wichtig für die Charakterisierung des Tellurs, und zwar erstens wegen der Stellung des Tellurs in der Schwefelselengruppe im besonderen und wegen der Einreihung dieses Elementes im periodischen System der Elemente überhaupt, und zweitens wegen der höchst merkwürdigen Eigenschaften, welche die durch Schwefelwasserstoffgas in Tellurlösungen verschiedener Art erzeugten Niederschläge besitzen.

Die Litteraturangaben über diesen Gegenstand sind nicht so ausführlich, als man es eigentlich erwarten sollte: dies war der eine Grund für die Ausführungen der vorliegenden, manchmal recht mühevollen Untersuchung. Die zweite und hauptsächlichste Veranlassung aber war die, gestützt auf exakte Versuche, der Frage näher zu treten, ob das Tellur in Wahrheit ein einheitliches Element sei oder nicht.

Bekanntlich haben alle neueren Atomgewichtsbestimmungen einen, der Theorie widersprechenden höheren Wert für das Atomgewicht des Tellurs ergeben und sämtliche bisher ausgeführte Versuche, welche zur eventuellen Zerlegung des Tellurs unternommen worden sind, haben nur immer zu negativen Resultaten geführt.

Es standen uns zur Entscheidung dieser hochwichtigen Frage neben anderen Verbindungen auch die durch Schwefelwasserstoff aus Tellurlösungen erzeugten Niederschläge zur Verfügung, und wir haben eine gröfsere Untersuchung über die Schwefeltellurgemenge unternommen, in der Voraussetzung, dafs ein dem Tellur eventuell beigemengtes fremdes Element vielleicht in dem Sulfidniederschlage zu suchen sei und auf irgend eine Weise isoliert werden könne.

Einer solchen Untersuchung stellen sich erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, und wir haben daher die Absicht, um uns ein ruhiges Fortarbeiten in unserem Sinne sichern zu können, vorläufig einen Teil unserer bisher erhaltenen Resultate zu publizieren.

Was zunächst die Mischfähigkeit des Tellurs mit Schwefel anbetrifft, so können wir die Angaben älterer Forscher — Berzelius und andere — nur bestätigen:

Tellur läfst sich mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; hierbei erteilt wenig Tellur dem Schwefel eine rotgelbe bis rote Farbe, während eine gleichprozentige Schmelze als undurchsichtige, bleigraue Masse erhalten wird.

Wir haben auf solche Weise die verschiedenartigsten Verbindungen von Schwefel und Tellur dargestellt, aber nicht weiter verwerten können, da sie bei der näheren Untersuchung weiteres Interesse vorläufig nicht boten.

Dagegen haben wir uns eingehender mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tellurlösungen verschiedener Art beschäftigt, worüber im folgenden einiges berichtet sein möge.

I. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen des sechswertigen Tellurs.

Von grofsem Interesse war für uns die Frage nach der Natur derjenigen Niederschläge, welche durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Lösungen von Tellursäure entstehen, zumal der eine[1] von uns zu einer Zeit, wo uns die Arbeiten des Herrn B. Brauner[2] im Originale noch nicht zugänglich waren und wir aus dem kurzen Referate im Chemischen Centralblatte nichts Näheres über die Untersuchungen Brauner's erfahren konnten, auf Grund einiger Beobachtungen die Ansicht ausgesprochen hatte, dafs vielleicht nur eine einzige wahre Verbindung zwischen Schwefel und Tellur, und zwar Tellurdisulfid — TeS_2 — existieren dürfte.

Es hat sich nun gezeigt, dafs dieser Teil der Untersuchung die, uns erst vor kurzer Zeit durch das Entgegenkommen des Herrn B. Brauner zugänglich gewordenen Untersuchungen des ge-

[1] A. Gutbier, Studien über das Tellur, Habilitationsschrift Erlangen 1901.
[2] *Chem. Soc. Journ.* 67 (1895), 545.

nannten Forschers zum gröfsten Teile bestätigt haben, wir können uns daher bei der Beschreibung der Resultate kurz fassen.

Zum eingehenden Studium der einschlägigen Verhältnisse wurden zwölf Proben von wässerigen Lösungen der Tellursäure — dieselbe war, wie üblich, nach STAUDENMAIER's[1] Methode dargestellt und absolut rein — der verschiedensten Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen — bis 100° — mit Schwefelwasserstoffgas — bezw. mit Schwefelwasserstoffwasser — gesättigt und in dicht verschlossenen Gefäfsen ruhig stehen gelassen.

Bei den in der Kälte gesättigten Lösungen zeigte sich längere Zeit keinerlei Veränderung; nach und nach erst trat eine Verfärbung der Lösung in lichtbraun oder auch gelblichgrün ein; nach Verlauf mehrerer Stunden war bei sämtlichen zwölf Proben eine braune bis grauschwarze Trübung eingetreten, und nach 1—2 Tagen hatten sich die Flüssigkeiten unter Abscheidung eines grauschwarz gefärbten Niederschlages, welcher manchmal in glänzenden Flittern an den Wandungen des Gefäfses haftet, geklärt.

Sättigt man aber eine zum Sieden erhitzte und sich während des Einleitens des Schwefelwasserstoffgases langsam abkühlende Lösung von Tellursäure in Wasser mit diesem Gase, so scheidet sich bald ein äufserst feinpulveriger Niederschlag ab, welcher im durchfallenden Lichte in der Flüssigkeit graublau, im auffallenden Lichte hingegen braunschwarz gefärbt erscheint.

Diese eben beschriebene Färbung hat nun aber, wie wir nachweisen konnten, ihren Grund in der Beimengung von Tellurdisulfid, welches sich durch die reduzierenden Eigenschaften des Schwefelwasserstoffes in der Hitze gebildet hat.

Drei Proben eines so erhaltenen Niederschlages zeigten durch die Resultate, welche wir bei den quantitativen Analysen erhielten, dafs ihr Schwefelgehalt mit dem für einen Niederschlag TeS_3 berechneten um 3.5—7.00 % differierte, es ist also die Thatsache erwiesen, dafs die wässerigen Tellursäurelösungen durch Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur zum Teil zu telluriger Säure reduziert werden.

Der Zusammensetzung TeS_3 entsprachen aber von den sämtlichen zwölf untersuchten Proben nur zwei Niederschläge, und zwar diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoff aus den wässerigen Lösungen der Tellursäure gefällt

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 189 ff.

worden waren; in allen anderen Niederschlägen wurde weniger Schwefel gefunden, als der Formel TeS_3 entspricht.

Der in den Produkten enthaltene Schwefel kann, wie bereits BRAUNER[1] nachgewiesen hat, bei Erhitzen im Kohlensäurestrom vollkommen verflüchtigt werden; andererseits entzieht Schwefelkohlenstoff auch den Produkten den Schwefel bis auf wenige Prozente.[2]

Die zur Auffindung einer Sulfoxytellursäure[3] angestellten Versuche haben die gleichen negativen Resultate ergeben, wie bei den Untersuchungen BRAUNER's.[4]

Durch diese Untersuchungen ist also abermals der Beweis dafür erbracht worden, dafs Schwefelwasserstoff aus wässerigen Lösungen der Tellursäure bei gewöhnlicher Temperatur einen der Zusammensetzung TeS_3 entsprechenden Niederschlag ausfällt, welcher infolge seiner Zersetzlichkeit als ein Gemenge von Schwefel und Tellur in dem Verhältnisse $Te:S_3$ aufgefafst werden mufs, während gleichzeitig bewiesen werden konnte, dafs — ohne dafs ein Zwischenprodukt, wie Sulfoxytellursäure nachgewiesen werden könnte — Schwefelwasserstoff in der Wärme zum Teil auch reduzierend, d. h. unter Bildung von TeO_2 bezw. TeS_2, auf wässerige Tellursäurelösungen einwirkt.

II. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkalischen Lösungen des sechswertigen Tellurs.

Das Tellurdisulfid hat bekanntlich nach den Untersuchungen von BERZELIUS die Eigenschaft, sich in kochenden Alkalien — Ätzkali-, Ätznatron- und konzentrierter Ammoniaklösung — zu Sulfosalzen aufzulösen, welche sich als Sulfotellurite von einer Säure $H_2TeS_3.2H_2S$ ableiten.

Auch das Tellurtrisulfid sollte sich ähnlich verhalten und OPPENHEIM[5] hat über derartige Salze, welche angeblich Sulfotellurate sein sollten, bereits Mitteilung gemacht. STAUDENMAIER,[6] der im

[1] l. c.
[2] Vergl. BECKER, *Lieb. Ann.* 180, 260.
[3] Vergl. hierüber auch die Nachschrift dieser Abhandlung.
[4] l. c.
[5] *Journ. prakt. Chem.* [1] 71, 270.
[6] l. c.

Laufe seiner Untersuchungen über das Tellur, welche er aber nicht auf diese Verbindungen ausdehnte, Zweifel über die Richtigkeit dieser Angaben hegte, sprach die Vermutung aus, dafs bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Alkalitellurate höchstwahrscheinlich eine Reduktion stattfinden würde, und dafs mithin die entstehenden Produkte sich nicht als Sulfotellurate, sondern als Sulfotellurite erweisen würden.

Wir haben uns dieser sehr wichtigen Frage angenommen, ohne dieselbe aber vorläufig, wie wir annehmen müssen, bis zu einem befriedigenden Resultate haben führen zu können.

Es ist uns nämlich bisher noch nicht gelungen, ein Salz von normaler Zusammensetzung, z. B. $Na_2TeS_3.2Na_2S$ isolieren zu können und alle Versuche in dieser Hinsicht sind bisher fehlgeschlagen.

Die Produkte, welche wir bis jetzt auf einem ungeheuer mühsamen Wege und nur unter gröfstem Substanzverluste[1] haben gewinnen können, differieren in ihrem Schwefelgehalte dermafsen unter einander, dafs wir unmöglich davon überzeugt sein können, mit reinen Produkten gearbeitet zu haben.

Unter anderem entsprach eine Substanz, welche wir für vollständig rein halten mufsten, mit 37.53 % Te und 47.45 % S einer Verbindung $Na_2TeS_3.2H_2S$, für welche sich 37.74 % Te und 47.43 % S berechnen; ob aber eine solche Verbindung, in welcher die Wasserstoffatome des angelagerten Schwefelwasserstoffes nicht durch Metallatome ersetzt sind, existenzfähig ist, erscheint uns vorläufig noch zweifelhaft, da Salze derartiger Zusammensetzung noch nicht weiter bekannt sind und die Möglichkeit, mit unreinen Produkten gearbeitet zu haben — in Anbetracht der grofsen Schwierigkeit, eine solche Verbindung von den ihr beigemengten Verunreinigungen zu befreien — gerade in diesem Falle gröfser ist, als anderswo.

Wir beschäftigen uns mit der Reindarstellung dieser Verbindungen weiter, und hoffen, recht bald ein definitives Urteil darüber abgeben zu können.

So viel können wir allerdings heute schon sagen, dafs die Angaben Oppenheim's[2] sicher nicht den Thatsachen entsprechen und auf einem, ebenfalls durch unreine Produkte hervorgerufenen Irrtume beruhen, denn aus allen, von uns an den verschiedenen Pro-

[1] Vergl. A. Gutbier, l. c.

[2] l. c.

dukten beobachteten Reaktionen geht deutlich hervor, dafs die entstandenen Verbindungen sicher Derivate der tellurigen Säure und nicht der Tellursäure sind: Versetzt man nämlich die wässerige Lösung eines solchen Salzes unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung mit einigen Tropfen einer stark verdünnten Salzsäure, so bildet sich der weiter unten näher zu beschreibende rote Sulfidniederschlag, wie er bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen der tellurigen Säure entsteht, und nicht, wie es sonst bei Derivaten der Tellursäure der Fall ist, ein schwarzer Niederschlag. Aufserdem haben wir noch niemals ein Produkt isolieren können, welches auch nur annähernd in seinem Schwefelgehalte einem Sulfotellurate entsprochen hätte: immer war der Schwefelgehalt geringer.

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkalischen Lösungen der Tellursäure werden fortgesetzt.

III. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen des vierwertigen Tellurs.

Es ist schon seit Berzelius bekannt, dafs der durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Tellurdioxyd in Salzsäure gefällte Niederschlag sehr unbeständig ist.[1]

Leitet man in irgend eine Lösung des vierwertigen Tellurs, beispielsweise in eine salzsäurehaltige Lösung von Tellurdioxyd — gleichbedeutend mit einer Lösung von Tellurtetrachlorid oder einer salzsäurehaltigen Lösung von Tellursäure, welche man bis zu dem vollständigen Verschwinden des Chlorgeruches gekocht hat — Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein, so entsteht zunächst eine tief orangerote Färbung der Flüssigkeit und bald darauf eine ebenso gefärbte Fällung, welche diese Farbe so lange beibehält, als der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendiert bleibt.

Kommt dagegen diese rote Fällung — wie es bei unvorsichtigem und allzu raschem Einleiten des Gases leicht der Fall ist — mit der Oberfläche der Flüssigkeit, d. h. mit der atmosphärischen Luft in Berührung, oder wird während des Einleitens des Schwefelwasserstoffes die Reaktionsflüssigkeit auf 50—60° erwärmt, so färbt sich der Niederschlag augenblicklich dunkler und geht zunächst in

---

[1] Vergl. Berzelius, Lehrbuch; Becker, l. c.; Brauner, l. c.; Staudenmaier, l. c.; H. Rose, *Pogg. Ann.* 112, 316. Analytische Chemie, 6. Aufl., II, S. 480.

eine tiefbraune Modifikation über, um schliefslich eine vollkommen schwarze Farbe anzunehmen.

Leitet man aber das Schwefelwasserstoffgas direkt in eine siedende Lösung von Tellurdioxyd in verdünnter Salzsäure ein, so wird sogleich ein tiefschwarzer Niederschlag erhalten, ohne dafs vorher eine rote oder tiefbraune Modifikation bemerkt werden könnte.

Becker[1] hat diesen schwarzen Niederschlag untersucht und gefunden, dafs man durch wiederholtes Extrahieren des Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff den Schwefel bis auf wenige — 3.69 % — Prozente aus der Substanz ausziehen kann. Diese Befunde wurden später durch eine Untersuchung von B. Brauner[2] bestätigt.

Auf der Angabe Becker's,[3] dafs, wie soeben angeführt, nach der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff einige Prozente Schwefel doch noch in dem Niederschlage zurückgehalten würden, ist nun unsere Ansicht begründet, dafs ein dem Tellur beigemengtes fremdes Element — wenn überhaupt ein solches vorhanden ist — in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage zu suchen sein dürfte, und dieses dann es eventuell wäre, welches eine stabile Schwefelverbindung lieferte, während dann das Tellur nur noch als solches in dem Niederschlage vorhanden ist.

Wir haben deshalb zuerst folgende Versuche angestellt:

Der nach Becker's Angaben genau behandelte Niederschlag wurde nach der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zuerst ganz systematisch mit Salpetersäure von den verschiedensten Konzentrationen, bei verschiedensten Temperaturen und bei längerer oder kürzerer Zeit behandelt. Auf diese Weise erhielten wir eine erhebliche Anzahl von Fraktionen, welche aber auf exakteste Art chemisch untersucht, nur immer die Anwesenheit von Schwefel und Tellur erkennen liefsen.

Auf diesem Wege liefs sich also kein fremdes Element nachweisen.

Weiterhin stellten wir in der Hinsicht Versuche an, den mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Niederschlag durch fraktioniertes Lösen in Schwefelalkalien in seine einzelnen eventuellen Bestandteile zu zerlegen, mufsten aber auch diese Methode wieder aufgeben,

---

[1] l. c.
[2] *Monatshefte f. Chemie* 1889, 456.
[3] l. c.

nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dafs auch das aus seinen Lösungen frisch gefällte amorphe Tellur bei länger andauerndem Erhitzen mit frisch bereiteten, wässerigen Lösungen von Schwefelalkalien nach und nach in Lösung geht.

Nachdem es sich so gezeigt hatte, dafs wir auf einem solchen Wege nicht zu greifbaren Resultaten kamen, fiel uns beim Lesen der Litteratur eine Notiz von BERZELIUS[1] auf, welcher den bei 100° getrockneten Schwefelwasserstoffniederschlag näher untersucht und gefunden hatte, dafs derselbe braunschwarz gefärbt sei, während wir bei unseren Untersuchungen das trockene Produkt nur immer als ein rein schwarzes, amorphes und nach der mikroskopischen Untersuchung einheitliches Pulver erhalten hatten.

Da es unter solchen Umständen wohl der Fall sein konnte, dafs wir schliefslich mit einem anderen Produkte arbeiteten, als es die früheren Forscher unter den Händen hatten, veranlafste uns dieser — wenn auch nur sehr geringe — Unterschied in der Färbung des Niederschlages, einer eingehenderen Prüfung der Bedingungen näher zu treten, unter welchen der erhaltene Niederschlag braunschwarz oder schwarz gefärbt sei.

Auf Grund zahlreicher, in dieser Hinsicht unternommener Versuche konnten wir schliefslich nachweisen, dafs die braunschwarze Färbung des Produktes nur von geringen Mengen des fest eingeschlossenen roten Niederschlages herrührt, denn es zeigte sich, dafs in dem Falle, wo nicht genügend lange erwärmt und der Niederschlag nach kurzer Zeit abfiltriert wurde, nicht die ganze Menge der roten Fällung in die schwarze übergeführt werden konnte. Auf diese Weise konnten die verschiedenartigst gefärbten Niederschläge isoliert werden, wobei die Betrachtung der erhaltenen Produkte unter dem Mikroskope zu der Beurteilung ihrer Zusammensetzung recht gute Dienste leistete.

Nachdem wir nun auf solche Weise hatten konstatieren können, dafs das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf saure Lösungen des vierwertigen Tellurs in der Siedehitze thatsächlich ein rein schwarzes Produkt darstellt, mufsten wir zu ergründen versuchen, ob dieser Niederschlag ebenfalls Tellur und Schwefel in konstanten Verhältnissen enthielte, oder ob nur ein Gemenge beider Elemente vorliegen würde.

Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt.

---

[1] l. c.

Genau abgewogene Mengen verschiedener Tellurverbindungen wurden in verdünnter, salzsaurer Lösung rasch mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, wobei unter bestmöglicher Vermeidung von Schwefelabscheidung, d. h. also unter Luftabschlufs und in verdünnter, nicht zu saurer Lösung gearbeitet wurde. Die ganze Operation wurde nach Möglichkeit beschleunigt.

Nachdem wir uns dann von der vollständigen Fällung des Niederschlages ükerzeugt hatten, wurde das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, bis der Niederschlag eine einheitliche schwarze Färbung angenommen hatte; alsdann wurde der Niederschlag durch einen, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten NEUBAUERschen Platintiegel filtriert, wie üblich ausgewaschen und abermals bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Durch diese Analysen, welche mit vollkommen reinen Präparaten ausgeführt wurden, konnten wir die Angaben von BERZELIUS,[1] H. ROSE[2] und BECKER[3] vollkommen bestätigen, denn das auf die vorher beschriebene Weise erhaltene Produkt entsprach vollkommen einem Sulfidniederschlage, welcher aus Tellur und Schwefel in dem Verhältnisse $Te:S_2$ bestand.

Zu den folgenden Analysen wurde je eine Probe von Tellurdioxyd — gewonnen durch Erhitzen von reinster Tellursäure bis zu konstantem Gewicht[4] — und Natriumtellurit[5] — gewonnen durch Schmelzen von Natriumtellurat, welches aus reinster Tellursäure und gereinigtem Ätznatron dargestellt worden war — sowie zwei Proben von Tellursäure verschiedener reinster Proben verwendet, welch letztere in der üblichen Art und Weise vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases durch Kochen mit Salzsäure zu telluriger Säure reduziert worden waren.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0.6519 g TeO_2 lieferten 0.7835 g des schwarzen Niederschlages.
2. 0.8900 g Na_2TeO_3 „ 0.7680 g „ „ „
3. 0.1000 g H_6TeO_6 „ 0.0834 g „ „ „
4. 0.1000 g H_6TeO_6 „ 0.0836 g „ „ „

---

[1] l. c.
[2] l. c.
[3] l. c.
[4] Vergl. A. GUTBIER, *Lieb. Ann.* **320**, 52 ff.
[5] Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **31**, 346.

Berechnet für TeS_2:	Gefunden:
1. 120.13 %.	1. 120.20 %
2. 86.47 „	2. 86.29 „
3. 83.50 „	3. 83.40 „
4. 83.50 „	4. 83.59 „

Somit hatten dann die Analysen die Thatsache bestätigt, dafs aus allen Verbindungen, in denen das Tellur als vierwertiges Element auftritt, durch Schwefelwasserstoff in der Hitze ein Niederschlag ausgefällt wird, der vollkommen der Zusammensetzung eines Tellurdisulfides entspricht; wir haben nun, um alle Zweifel widerlegen zu können und die Thatsache genau festzustellen, auch noch den Niederschlag selbst untersucht, was mit folgendem Versuche geschah:

5 g reinstes Tellurdioxyd wurden in der gerade nötigen Menge Salzsäure gelöst; die so erhaltene Lösung wurde noch nach Möglichkeit mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der hierbei zuerst entstehende rote Niederschlag färbte sich bei der länger andauernden Einwirkung des Gases nach und nach dunkler; nachdem die Flüssigkeit auf diese Weise vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war, wurde das Reaktionsgemisch aufgekocht, bis der Niederschlag einheitlich schwarz erschien. Alsdann wurde das Produkt abfiltriert, zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, dann mit Wasser, Alkohol und schliefslich mit Äther gewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet.

Eine genau abgewogene Probe des so vorbereiteten Produktes wurde zur Ermittelung seiner Zusammensetzung in der üblichen Weise analysiert. Das Tellur wurde mit Hydrazinhydrat[1] bestimmt.

Wir erhielten folgendes Resultat:

0.1580 g Substanz ergaben 0.3844 g $BaSO_4$ und 0.1054 g Te.

Berechnet für TeS_2:	Gefunden:
33.44 % S	33.40 % S
66.56 „ Te	66.67 „ Te

Mithin ist erwiesen, dafs der schwarze Niederschlag die Zusammensetzung TeS_2 besitzt.

Nach solchen Ergebnissen mufsten wir nun aber die Angabe BECKER's,[2] dafs dem Schwefeltellurniederschlage ein Teil seines

[1] Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2724.
[2] Vergl. BERZELIUS, l. c.

Schwefels durch Digerieren mit Schwefelkohlenstoff entzogen werden könne, einer Revision unterziehen, da die Annahme für sehr wahrscheinlich gelten mufste, dafs BECKER[1] mit den primitiven Hilfsmitteln seiner Zeit vielleicht nur eine unvollkommene Extraktion des Niederschlages hatte erreichen können.

Dafs der schwarze Niederschlag keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Schwefel und Tellur in dem konstanten Verhältnisse $Te:S_2$ ist, läfst sich durch folgenden einfachen Versuch nachweisen:[2]

Erhitzt man das schwarze Produkt in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase, so destilliert zuerst viel Schwefel mit wenig Tellur gemengt — daher die rote Farbe des ersten Destillates — und dann eine ziemlich gleichprozentige Schmelze aus Schwefel und Tellur — eine bleigraue Masse —; zum Schlufs bleibt nur noch Tellur ohne Schwefel zurück; wiederholt man die gleichen Versuche mit den verschiedenen Destillaten, so kann man — allerdings unter grofsem Substanzverluste — nach und nach den sämtlichen Schwefel verflüchtigen.

Es war deshalb zu erwarten, dafs auch mit Schwefelkohlenstoff der Schwefel aus dem Niederschlage noch weiter, als bis zu 3.69% ausgezogen werden konnte, wenn man sich einer besser ausgebildeten Methode zur Extraktion bediente, als sie seiner Zeit BECKER[1] zur Verfügung stand, und dafs, für den Fall, dafs das Tellur sich als ein einheitliches Element ergeben sollte, sich der Schwefel überhaupt vollkommen aus dem Gemenge entfernen lassen mufste.

Wir stellten deshalb in dieser Hinsicht neue Versuche an und zwar so, dafs wir den Niederschlag in einem Extraktionsapparate nach SOXHLET mit Schwefelkohlenstoff behandelten.

Zu diesem Zwecke wurde ein, mit gröfster Umsicht nach dem oben geschilderten Verfahren dargestellter Schwefeltellurniederschlag in einem sorgfältig getrockneten Extraktionsapparate zunächst zwölf Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff, welch letzterer vor Ausführung des Versuches durch dreimalige Destillation gereinigt und schliefslich noch genau rektifiziert worden war, behandelt.

Nach Beendigung der Extraktion wurde das so erhaltene Produkt mit Alkohol und Äther abgewaschen, vorsichtig getrocknet und hierauf einer genauen quantitativen und qualitativen Analyse, welche die folgenden Resultate ergab, unterzogen.

---

[1] Vergl. BERZELIUS, l. c.

[2] l. c.

Nach dem Schmelzen mit Soda vor dem Lötrohre zeigte das Produkt die Heparreaktion; in Salzsäure war es ganz unlöslich, wurde dagegen von starker Salpetersäure leicht und vollständig aufgenommen; bei Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ging die Substanz bis auf Spuren von ungelösten Schwefel — welcher nach Oxydation als Baryumsulfat nachgewiesen wurde — ebenfalls in Lösung und wurde von konzentrierter Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen, genau, wie das elementare Tellur selbst, mit ametystroter Farbe gelöst, und aus einer solchen Lösung konnte das Tellur auf Zusatz von Wasser unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder in Gestalt des bekannten schwarzen, amorphen Niederschlages ausgefällt werden.

Die ausgeführten quantitativen Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0.2250 g Substanz ergaben: 0.2194 g Te = 97.47 % Te
2. 0.2776 g „ „ 0.0566 g $BaSO_4$ = 2.80 „ S
3. 0.1524 g „ „ 0.0277 g $BaSO_4$ = 2.50 „ S.

Es zeigte sich also, dafs bei diesem ersten Versuche der Schwefel bereits bis auf circa 2.65 % — mithin um 1.04 % mehr als bei Becker[1] — entfernt worden war; andererseits hinterliefs der zur Extraktion benützte Schwefelkohlenstoff bei freiwilligem Verdunsten schön ausgebildete Schwefelkrystalle von orangegelber Farbe. Eine eingehendere Untersuchung der vollkommen trockenen Krystalle zeigte, dafs sie sich bei dem Erhitzen auf dem Platinbleche vollständig verflüchtigten, ohne auch nur die geringste Spur eines Rückstandes zu hinterlassen und vollkommen frei von irgendwelchen fremden Bestandteilen waren.

Nach diesen Ergebnissen war es nun aber unbedingt notwendig, weiter zu versuchen, ob es vielleicht doch noch möglich sei, die letzten Reste des zurückgehaltenen Schwefels endgültig zu entfernen, und es wurde deshalb der gleiche Versuch mit einer neuen, auf gleiche Weise dargestellten Substanzprobe — diesmal aber bei einer Extraktionsdauer von 36 Stunden — wiederholt.

Hierzu wurden 10 g der reinsten, uns zur Verfügung stehenden Tellursäure in wenig Wasser gelöst und durch länger andauerndes Kochen mit Salzsäure vollständig reduziert; die so erhaltene Tellurchloridlösung wurde, soweit als möglich, mit Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt.

---

[1] l. c.

Der bei diesem Verfahren sofort einheitlich schwarz gefärbte Niederschlag wurde, wie oben beschrieben, weiter behandelt und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz noch extra möglichst fein pulverisiert, damit hierdurch eine möglichst vollkommene Extraktion erreicht werden konnte.

Zur Kontrolle, ob wir ein reines Produkt unter den Händen hatten, wurde eine Probe der Substanz vor Ausführung der Extraktion quantitativ untersucht:

0.1435 g Substanz ergaben 0.3496 g $BaSO_4$.

Berechnet für TeS_2:	Gefunden:
33.44 $^0/_0$ S	33.46 $^0/_0$ S.

Nachdem wir uns so von der gleichmäfsigen Zusammensetzung unseres Produktes überzeugt hatten, wurde eine genau abgewogene Menge desselben 36 Stunden lang im Soxhlet'schen Apparate mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Zu diesem Versuche gelangten 3.0224 g des schwarzen Schwefeltelluriederschlages zur Extraktion, und der hierzu benutzte Schwefelkohlenstoff hinterliefs nach dem Eindunsten 1.0076 g reinen Schwefel, was also einem Verluste von 33.33 $^0/_0$ S entspricht, während sich der Schwefelgehalt des Produktes TeS_2 zu 33.44 $^0/_0$ S berechnet.

Zur Kontrolle dieses, uns illusorisch erscheinenden Befundes führten wir noch eine quantitative Analyse des extrahierten Niederschlages aus und fanden dabei folgendes:

0.8965 g Substanz ergaben 0.0774 g $BaSO_4$ = 1.18 $^0/_0$ S.

Es war uns also gelungen, den gesamten, in dem Schwefeltelluriederschlag enthaltenen Schwefel bis auf 1.18 $^0/_0$ zu extrahieren; im ganzen also 32.26 $^0/_0$ Schwefel von den in dem Produkte enthaltenen 33.44 $^0/_0$ zu entfernen.

Weitere Versuche, die wir in dieser Hinsicht angestellt haben, haben uns nun gezeigt, dafs wir in der That hiermit die Grenze des mit Schwefelkohlenstoff extrahierbaren Schwefels erreicht haben.

Versuchen wir nun, dieses Resultat zu deuten, so bieten sich uns zur Erklärung dieser höchst interessanten und merkwürdigen Thatsache zwei Möglichkeiten: Es ist nämlich entweder ein Gleichgewichtszustand eingetreten, der es nicht gestattet, auch noch die letzten Reste des Schwefels zu entfernen, oder aber dieser Schwefel

ist chemisch an ein anderes Element gebunden, welches eine grofse Affinität und Ähnlichkeit mit dem Tellur besitzt und deshalb bisher noch nicht isoliert werden konnte.

Auf chemischem Wege hat sich bisher noch kein Anzeichen für die Existenz eines fremden Elementes direkt finden lassen; wir geben aber die Hoffnung nicht auf, in kurzer Zeit ein entscheidendes Urteil über diese prinzipiell wichtige Frage abgeben zu können.

Es ist uns auf anderen, später näher zu beschreibenden Wegen gelungen, aus dem nur noch 1.18 % Schwefel enthaltenden Produkte ein Tellurpräparat zu isolieren, welches keine Spur von Schwefel mehr enthält.

Wir sind mit der Untersuchung dieses Produktes zur Zeit stark beschäftigt und behalten uns weitere Mitteilungen darüber ausdrücklich vor.

Vorläufig haben wir durch diese Untersuchung abermals den Beweis dafür liefern können, dafs durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen des vierwertigen Tellurs ein Niederschlag gefällt wird, welcher seiner Zusammensetzung nach der Formel TeS_2 entspricht, aber als ein Gemenge von Schwefel und Tellur in dem Verhältnisse $Te:S_2$ aufgefafst werden mufs. Durch die von uns angewandte Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparate läfst sich der Schwefel bis auf 1.18 % ausziehen. Es wird unsere Hauptaufgabe sein, nachzuweisen, welches Atomgewicht das von uns aus dem noch 1.18 % Schwefel enthaltenden Produkte isolierte schwefelfreie Tellur besitzt.

Nachdem nun durch die soeben beschriebene Untersuchung einerseits nachgewiesen worden ist, dafs aus Lösungen des vierwertigen Tellurs bei höherer Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas ein Niederschlag abgeschieden wird, welcher in frischgefälltem Zustande der chemischen Verbindung TeS_2 entspricht, und andererseits der Beweis dafür erbracht worden ist, dafs in diesem Produkte der Schwefel so locker mit dem Tellur verbunden ist, dafs er schon bei der Extraktion mit kaltem Schwefelkohlenstoff bis auf 1 % ausgezogen werden kann, und dafs somit das Produkt TeS_2 nicht als chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge von Tellur und Schwefel in annähernd konstantem Verhältnisse aufgefafst werden mufs, erscheint es uns angebracht, auch noch mit einigen kurzen

Worten auf den roten Niederschlag einzugehen, welchen Schwefelwasserstoffgas in kalten Lösungen des vierwertigen Tellurs erzeugt.

Der eine von uns hat früher angenommen,[1] dafs in dem roten Niederschlage der eigentliche Vertreter der chemischen Verbindung TeS_2 zu suchen sei, aber nach den Erfahrungen, die wir in reichlichem Mafse bei der vorliegenden Untersuchung gesammelt haben, können wir diese Vermutung kaum mehr aufrecht erhalten.

Ein definitives Urteil über dieses Produkt abzugeben, ist uns aber auch heute noch nicht möglich und wird überhaupt vielleicht nie möglich sein, weil es unter keinen Umständen gelingt, den roten Niederschlag in analysenreiner Form zu isolieren. Wir hatten mehrmals — auch bei der Zersetzung der Sulfosalze mittels Salzsäure bei Vermeidung jeglicher Luftzufuhr und Temperaturerhöhung — einen rein roten Niederschlag erhalten, der sich sogar noch einige Zeit auf dem Filter hielt; da wir nun beabsichtigten, mit diesem Niederschlage eine quantitative Analyse auszuführen und zu diesem Zwecke ein trockenes Produkt zur Verfügung haben mufsten, legten wir die mit dem Niederschlage angefüllten Filter zum Trocknen in einen Exsikkator, wobei sich aber das Produkt schon nach wenigen Minuten dunkler färbte und schliefslich, bevor es noch trocken geworden war, bereits in die braunschwarze Modifikation übergegangen war.

Nachdem man also auf dem einzig sicheren Wege der Analyse zu einem greifbaren Resultate nicht gelangen kann, und wir doch gern eine Erklärung für die Natur dieses Produktes haben möchten, müssen wir zur Hypothese greifen, und diese gestattet uns zweierlei Definitionen des Produktes.

Entweder ist dasselbe wirklich das normale, aber sehr labile Sulfid TeS_2, welches bei geringer Temperaturerhöhung oder an der Luft dissoziiert und in das Gemenge von Tellur und Schwefel übergeht, oder aber das Produkt stellt — was uns viel wahrscheinlicher vorkommt — die sulfotellurige Säure H_2TeS_3 oder $H_2TeS_3.2H_2S$ vor.

Diese Erklärung erscheint uns aus folgenden Gründen wahrscheinlicher.

Die Sulfosalze des Tellurdisulfides sind bekanntlich nach der allgemeinen Formel $X_2TeS_3.X2_2S$ zusammengesetzt und ergeben bei der Zersetzung mit Salzsäure einen charakteristischen roten Niederschlag, welcher ebenfalls bei Erhöhung der Temperatur zuerst

---

[1] Vergl. A. Gutbier, Habilitationsschrift, Erlangen 1902.

in die braunschwarze und schliefslich in die schwarze Modifikation übergeht, und der somit mit der oben beschriebenen roten Modifikation identisch ist.

Denkt man sich nun die Zersetzung eines Sulfosalzes in zwei Phasen verlaufend, so wird zuerst nach der Gleichung:

$$X_2TeS_3.2X_2S + 6HCl = H_2TeS_3.2H_2S + 6XCl.$$

die sulfotellurige Säure als der rote Niederschlag gefällt werden, welche bei dem Erwärmen oder bei Luftzutritt von selbst nach der Gleichung:

$$H_2TeS_3.2H_2S = TeS_2 + 3H_2S.$$

in Schwefelwasserstoff und das schwarze Tellurdisulfid zerfällt, welch letzteres dann infolge der wenig stabilen Bindung zwischen Schwefel und Tellur in $Te + S_2$ dissoziiert, und somit das von uns oben eingehend beschriebene schwarze Schwefeltellurgemenge bildet.

Ob diese Erklärung den Thatsachen wirklich entspricht, können wir aus den oben angeführten Gründen nicht definitiv sagen; aber sie erscheint uns wahrscheinlicher, als die Annahme, dafs das rote Produkt nur eine labile Form des Tellurdisulfides darstellen soll.

Nachschrift.

Von A. Gutbier.

An demselben Tage, an welchem ich die vorliegende Abhandlung an die Redaktion dieser Zeitschrift abgesandt hatte, erhielt ich das dritte Heft des 31sten Bandes dieser Zeitschrift zugestellt, in welchem sich eine Kritik des Herrn B. Brauner über die von mir verfafsten „Studien über das Tellur“ befindet.

Obwohl ich Herrn Brauner für die freundliche Beurteilung der Schrift zu bestem Danke verpflichtet bin, habe ich mir doch von der Redaktion dieses Manuskript nochmals zurückerbeten, um mich gegen einige Vorwürfe, welche Herr Brauner gegen mich erhoben hat, rechtfertigen zu können, da es mir scheint, als sei Herr Brauner in einzelnen Punkten zu weit gegangen.

Vor allen Dingen mufs ich Herrn Brauner darauf aufmerksam machen, dafs mir zu der Zeit, wo meine „Studien über das Tellur“ entstanden, seine Arbeiten, welche bekanntlich in ausländischen

Zeitschriften zu erscheinen pflegen, im Originale nicht zugänglich waren, und ich mich infolgedessen auf die Referate im „Chemischen Centralblatte“, in dem „Handwörterbuch der Chemie“ von LADENBURG und in dem „Neuen Handwörterbuch der Chemie“ von FEHLING angewiesen sah.

So erklären sich denn auch die von mir angeführten Behauptungen, welche Herr BRAUNER in seiner Kritik angegriffen hat.

Vor allen Dingen findet so auch die von mir auf Seite 47 meiner Habilitationsschrift citierte Angabe, dafs bisher die Bildung von Tellurdioxyd bei dem Auflösen von Tellur in Schwefelsäure angenommen worden sei, ihre Erklärung, denn es steht in dem Handwörterbuch der Chemie von LADENBURG, Band 11, Seite 453, Zeile 9 und 10 von oben zu lesen: „Von heifser konzentrierter Schwefelsäure wird das Tellur unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von telluriger Säure aufgelöst.“ !! Und ebenso finde ich in dem „Neuen Handwörterbuch der Chemie“ von FEHLING Band VII, Seite 210, Zeile 22 und 23 von unten die Angabe, dafs „heifse, konzentrierte Schwefelsäure einen grofsen Teil des Tellurs in tellurige Säure verwandelt“.

Nach den von mir erhaltenen Analysenzahlen mufste ich allerdings annehmen, dafs das gebildete Sulfat nicht ein neutrales, sondern ein basisches Salz darstellte, und ich habe auch heute noch absolut keinen Grund, an den seiner Zeit von mir erhaltenen Analysenresultaten zu zweifeln, zumal ich ja auch bei der Darstellung des Produktes ganz anders verfahren bin — vergl. Seite 47—48 meiner Habilitationsschrift — als die anderen Forscher!

Was den „charakteristischen Geruch der Osmiumsäure“ und das Element „Vb“ anbetrifft, so ist es doch für jeden Fachmann klar, dafs hier Druckfehler vorliegen.

Warum ich mit der Bemerkung, dafs aus Antimonpentachloridlösungen — der Ausdruck „Antimonlösungen“ konnte wohl überhaupt nicht mifsverstanden werden, da ich vorher immer nur von „Antimonpentachloridlösungen“ gesprochen habe! — durch Schwefelwasserstoff bekanntlich nicht reines Antimonpentasulfid gefällt werde, Unrecht haben soll, kann ich nicht verstehen, denn ich finde meine Bemerkung durch die Arbeiten von BOSEK[1] und BRAUNER[2] nur bestätigt.

Aufserdem hat doch auch OTTO KLENKER[3] in einer umfang-

---

[1] *Chem. Soc.* **71**, 195—196; *Chem. Centrbl.* **1895** I, 1000.
[2] *Chem. Soc.* **71**, 196 ff.; *Chem. Centrbl.* **1895** I, 1000.
[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **59**, 150 und 353.

reichen Arbeit nachgewiesen, dafs der aus Lösungen von fünfwertigen Antimon mittels Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag nicht reines Antimonpentasulfid darstellt!

Das Filtrieren des Schwefelantimonniederschlages durch 4 Filterröhrchen nach meiner Angabe ist eine aufserordentliche Zeitersparnis, vom analytischen Standpunkte aus gar nicht so verwerfenswert, wie Herr Brauner glaubt, und hat sich auch bis jetzt ausgezeichnet bewährt.

Ich darf Herrn Brauner auf seine diesbezügliche Bemerkung hin wohl auch noch mitteilen, dafs in den Laboratorien, in denen ich gearbeitet habe — Dresden, Zürich, Erlangen, München — und, wie ich auch von verschiedenen anderen Seiten höre, aufser der ausgezeichneten Methode von O. Bruneck,[1] das Antimon als Tetraoxyd zu wägen, meist die von Jannasch[2] beschriebene Methode angewendet wird, welche ich mit der von mir vorgeschlagenen Anordnung ein wenig verbessert zu haben glaubte. Die Tellurniederschläge, welche wir bei der Trennung von Antimon und Tellur nach der von mir angegebenen Methode erhalten haben, sind selbstverständlich des öfteren näher untersucht worden. Wie ich Herrn Brauner mitteilen kann, sind diese Niederschläge — vorausgesetzt natürlich, dafs man mit einem angemessenen Überschusse von Weinsäure und auch sonst peinlich arbeitet — als frei von Antimon gefunden worden!

Mit den Bemerkungen, welche Herr Brauner auf Seite 378 des genannten Heftes dieser Zeitschrift über den Stoff der vorliegenden Abhandlung — welcher nur zum Teil in meiner Habilitationsschrift erwähnt ist, da seiner Zeit die Untersuchungen noch nicht genügend weit fortgeschritten waren — gemacht hat, bedauere ich sehr, mich gar nicht einverstanden erklären zu können.

Wie Herr Brauner an dieser Stelle der Kritik behauptet, hat er durch seine Versuche nachgewiesen, dafs sich bei der Behandlung von wässrigen Tellursäurelösungen mit Schwefelwasserstoff zunächst eine Sulfoxytellursäure bildet, welche sich erst später in freien Schwefel und tellurige Säure spaltet.

Nun sagt aber Herr Brauner in seiner, mir gütigst übersandten Abhandlung: „Action of hydrogen sulphide on solutions of antimonic, arsenic, and telluric acids“[3] wörtlich folgendes:

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* 34, 171.

[2] Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse.

[3] l. c.

1. Seite 545 Zeile 7 von unten: „But whereas in the case of arsenic acid 37.77 per cent. of the latter was converted into oxysulpharsenic acid, not a trace of combined sulphur was found in the liquid in the case of telluric acid, proving that not a trace of sulphoxytelluric (oxysulphotelluric) acid was formed under the same conditions.“

2. Seite 547 Zeile 14 von oben: „It has hitherto been impossible to detect any trace of a sulphoxytelluric acid in the filtrate.“

3. Seite 547 Zeile 23 von oben: „Here, evidently, reduction had taken place. This was proved by filtering of the precipitate and adding to the clear, colourless filtrate some hydrogen sulphide solution; a brown coloration was immediately produced, proving that the filtrate contained a small quantity of tellurous acid. No trace of sulphoxytelluric acid could be found in the filtrate, so that, if it was formed, it must have been destroyed by boiling.

4. Seite 547 Zeile 13 von unten: „Its formation in the cold could not be observed, whereas if it was formed at a higher temperature it must have been immediately destroyed.“

5. Seite 548 Zeile 12 von oben: „It differs from arsenic acid in so far as no sulphoxytelluric acid is formed in the cold.“

Glaubt Herr Brauner wirklich, dafs er somit nachgewiesen habe, dafs nach seinen Versuchen zunächst eine Sulphoxytellursäure gebildet wird, welche sich erst später in freien Schwefel und tellurige Säure spaltet?

Meiner Ansicht nach hat Herr Brauner nur mit grofser Klarheit nachgewiesen, dafs sich keine Spur einer Sulfoxytellursäure bildet, und meiner Ansicht nach hat er aber auch nicht den geringsten Beweis für die Entdeckung einer Sulfoxytellursäure geliefert, wenn er in der gleichen Abhandlung schreibt:

1. Seite 547 Zeile 15 von unten: „It should be noted that no sulphoxytellurates have hitherto been obtained, and that, therefore, judging from the analogy to antimony, sulphoxytelluric acid will be a very unstable substance.“

2. Seite 548 Zeile 14 von oben: „It resembles antimonic acid in the arrangement of atoms corresponding with the formation of a sulphoxytelluric acid being very unstable,

but it differs from it in that if the acid in question is formed at a high temperature it is immediately destroyed."

Die Sulfoxytellursäure existiert also nur in Gestalt einer ziemlich unhaltbaren Hypothese, denn eine Analogie zwischen der Antimonsäure und der Tellursäure zu beweisen, dürfte wohl kaum möglich sein; somit ist auch der ganze Vorwurf, den Herr BRAUNER gegen mich erhebt, von Grund aus hinfällig. Denn, so gut wie Herr BRAUNER die Existenz einer Sulphoxytellursäure annimmt, kann ich mit demselben Rechte annehmen, dafs Schwefelwasserstoff auf wässrige Lösungen der Tellursäure direkt reduzierend einwirkt, zumal ja Herr BRAUNER[1] selbst den Nachweis dafür geliefert hat, dafs sogar schweflige Säure die wässrigen Lösungen von Tellursäure unter besonderen Bedingungen teilweise sogar zu Tellur zu reduzieren vermag!

Auf einzelne übrige Bemerkungen des Herrn BRAUNER werde ich bei der nächsten Gelegenheit zurückkommen.

[1] l. c.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1902.

Studien über kolloïdale Sulfide.

Von

A. Gutbier.

Anschliefsend an die vorhergehende Abhandlung möchte ich noch über die kolloïdalen Sulfide des Tellurs und des Selens berichten, deren Existenz mir bei der Darstellung der betreffenden Sulfide festzustellen gelang.

1. Über das Hydrosol des Tellurdisulfids.

Leitet man in stark abgekühlte, wässerige Lösungen von vierwertigen Tellurverbindungen vorsichtig sehr wenig Schwefelwasserstoff ein, so entsteht je nach der Konzentration der Lösung eine lichtgelbbraune, orangerote, rötlichbraune oder schwarzbraune Flüssigkeit, welche das flüssige Hydrosol des Tellurdisulfids darstellt und völlige Analogie mit den bisher gewonnenen Hydrosolen von Schwermetallsulfiden zeigt.

Das so gewonnene Hydrosol läfst sich bequem dialysieren und stellt dann in reinem Zustande eine in dünner Schicht vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit dar, welche im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz zeigt; konzentrierte Lösungen erscheinen im auffallenden Lichte grau und undurchsichtig trübe.

Unter gewissen Bedingungen — d. h. wenn die Konzentration der Flüssigkeit gerade richtig getroffen und ebenfalls die Zuleitung des Schwefelwasserstoffgases im richtigen Momente unterbrochen worden war — erhielt man das Hydrosol als schön tieforangerot gefärbte Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte starke blaue Fluorescenz zeigt.

Bei der Darstellung solcher Hydrosole ist auf peinliche Sauberkeit aller Gefäfse, besonders aber auch auf die vollkommene Reinheit des Schwefelwasserstoffgases zu achten; die Flüssigkeiten müssen

möglichst neutral sein und sollen — was aber bei der Natur von Lösungen des vierwertigen Tellurs kaum ganz zu vermeiden ist — möglichst frei von Elektrolyten sind.

Verdünnte Hydrosole sind nach der Dialyse unbegrenzt lange haltbar, während konzentrierte schon nach kurzer Zeit nachdunkeln und unlösliches Sulfid, als Gel abscheiden. Die Flüssigkeiten lassen sich durch jedes Filter gieſsen, ohne daſs die Papierfaser Hydrogelbildung bewirkte, auch vertragen sie kurzes Aufkochen; nur bei längerem Erhitzen entweicht Schwefelwasserstoff und das Gel wird in Gestalt des in der vorhergehenden Abhandlung ausführlich beschriebenen Gemenges von Tellur und Schwefel abgeschieden.

Bei dem Schütteln mit Tierkohle oder Baryumsulfat entfärben sich die Lösungen genau so, wie beim Erwärmen mit Elektrolyten.

Läſst man das flüssige Hydrosol langsam im Vakuumexsikkator eindunsten, so zersetzt sich dasselbe unter Gelbildung, denn der Rückstand geht beim Befeuchten mit Wasser nicht mehr in Lösung. Diese Thatsache findet in der leichten Zersetzlichkeit des Tellurdisulfids eine genügende Erklärung.

Daſs aber trotzdem ein festes Hydrosol des Tellurdisulfids besteht und existenzfähig ist, geht aus folgendem Versuche hervor: Läſst man das gereinigte, flüssige Hydrosol durch starke Abkühlung in einer Kältemischung gänzlich gefrieren, so scheiden sich aus der klaren Eismasse rötlichbraune Flocken aus, welche zum allergröſsten Teile aus dem festen Hydrosole des Sulfids bestehen, denn bei dem Schmelzen des Eises gehen sie bis auf einen ganz geringen Rückstand wieder in Lösung und man erhält so wieder das, wie vorher, klare und durchsichtige flüssige Hydrosol.

2. Über das Hydrosol des Tellurtrisulfids.

Das flüssige Hydrosol des Tellurtrisulfids erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in verdünnte wässerige Lösungen von reiner Tellursäure. Hierbei erhält man — nach längerem ruhigen Stehen der Flüssigkeit — neben einer geringen Abscheidung das Hydrosol in Gestalt einer dunkelgrauen bis braunschwarzen Flüssigkeit, welche in stark verdünntem und gereinigtem Zustande lichtstahlblau bis grauviolett, im durchfallenden Lichte klar und im auffallenden Lichte grau und trübe erscheint.

Es zeigt in seinem Verhalten die gleichen Eigenschaften, wie das oben beschriebene flüssige Hydrosol des Tellurdisulfids; wie

bei diesem kann man durch Gefrierenlassen der Flüssigkeit ebenfalls das feste Hydrosol gewinnen, welch letzteres manchmal auch in dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlage anzutreffen ist, da letzteres häufig beim Auswaschen, sobald die anhaftenden Elektrolyten entfernt sind, plötzlich mit schön lichtstahlblauer Farbe durch das Filter geht; das so gewonnene, flüssige Hydrosol stellt eine bei der Durchsicht vollkommen klare, im auffallenden Lichte dagegen grau und trüb erscheinende Flüssigkeit dar.

Die verschiedene Färbung dieser Hydrosole ist täuschend ähnlich der, welche man bei dem flüssigen Hydrosole des elementaren Tellurs antrifft und die ich bereits beschrieben habe.[1]

3. Über das Hydrosol des Selensulfids.

Dieses Hydrosol wird leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine neutrale, wässerige Lösung von Selendioxyd als eine gelbe, grün fluorescierende Flüssigkeit erhalten, welche den Lösungen des Fluoresceïns und auch der Farbe des Uranglases vollkommen entspricht.

Das frisch bereitete, nicht dialysierte flüssige Hydrosol läſst sich, ohne Zersetzung zu erleiden, durch jedes Filter filtrieren und koaguliert nur sehr langsam; selbst auf Zusatz von Elektrolyten erfolgt die Bildung des Gels nur sehr langsam, was wohl seinen Grund mit darin haben dürfte, daſs das Reaktionsprodukt zwischen Selendioxyd und Schwefelwasserstoff keine charakterisierte Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Selen und Schwefel in wechselnden Verhältnissen darstellt.

Auch das durch Dialyse gereinigte Hydrosol unterscheidet sich merkwürdigerweise nur wenig von dem nicht gereinigten Hydrosole und es scheint, als ob seine Haltbarkeit auch nicht von so langer Dauer sein dürfte, als die der übrigen Hydrosole.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 32, 51; 32, 91.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1902.

Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs mit unterphosphoriger Säure.

Von

A. Gutbier.

Nachdem einige Versuche zur Darstellung des kolloïdalen Tellurs, über welches ich bereits in dieser Zeitschrift näheres mitgeteilt habe, gezeigt hatten, dafs sich die unterphosphorige Säure sämtlichen Tellurverbindungen gegenüber, sowohl denen des vierwertigen, als auch denen des sechswertigen Elementes als ein überaus kräftiges Reduktionsmittel zeigt, habe ich Versucheangestellt, die unterphosphorige Säure auch für die gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs zu verwenden, und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Mischt man eine wässerige Lösung von Tellursäure bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wässerigen Lösung von unterphosphoriger Säure, so tritt unter Braunfärbung der Flüssigkeit — d. h. unter Bildung von kolloïdalem Tellur — Reduktion zu metallischem Tellur ein, welches sich dann beim Erhitzen langsam aber quantitativ — event. nach erneutem Zusatze des Reduktionsmittels — abscheidet und beim Umschütteln leicht zusammenballt. Auch noch in sehr verdünnten Lösungen der Tellursäure entsteht bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit mit einigen Tropfen unterphosphoriger Säure eine dunkelblaue Färbung, so dafs die unterphosphorige Säure besonders auch zum qualitativen Nachweise des Tellurs geeignet sein dürfte; allerdings darf die Lösung in diesem Falle keine durch das Reduktionsmittel ebenfalls fällbaren Schwermetalle enthalten und mufs möglichst frei von Schwefelsäure und Salpetersäure sein; ein Zusatz von Salzsäure dagegen ist nur förderlich, da durch diese Säure bekanntlich die Verbindungen des sechswertigen Tellurs zu solchen des vierwertigen Elementes reduziert werden, die leichter und vollständiger mit Reduktionsmitteln reagieren.

Auf Zusatz von unterphosphoriger Säure zu einer salzsauren Lösung von Tellurdioxyd, also einer Verbindung des vierwertigen Tellurs, erfolgt, wie schon angedeutet, die Reduktion zu Tellur mit der gröſsten Leichtigkeit; der entstandene Niederschlag erscheint zunächst als vollkommen undurchsichtige, dunkelbraune Suspension, welche sich beim Erhitzen zu hellgrauen, voluminösen Flocken zusammenballt. Bei anhaltendem Erhitzen verdichten sich diese Flocken allmählich zu schwarzen Körnern, welche aber manchmal noch die Neigung zu kolloïdaler Lösung besitzen, welche erst durch Konzentrieren der Flüssigkeit vollkommen zerstört wird.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daſs die Fällung des Tellurs mit unterphosphoriger Säure unter Einhaltung gewisser Bedingungen quantitativ sei, arbeitete ich in Gemeinschaft mit Herrn E. Rohn folgenden Analysengang aus, der sich recht gut bewährt hat:

Die zu analysierende Tellurverbindung wird in einem, mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckten Becherglase oder Erlenmeyerkolben in Wasser, oder falls sie darin unlöslich sein sollte, in verdünnter Salzsäure gelöst; zu der mäſsig konzentrierten Lösung wird nun in der Wärme das gleiche Volumen einer $50\,^0/_0$igen wässerigen Lösung von unterphosphoriger Säure hinzugegeben und das Gemisch bei sorgsam bedecktem Glase so lange erhitzt, bis die anfangs braune oder blaue Flüssigkeit wieder vollkommen klar und farblos geworden ist, und der Niederschlag sich vollkommen zu Boden gesetzt hat.

Der Niederschlag wird nun durch einen bei 105^0 bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauer'schen Platintiegel rasch filtriert, gut ausgewaschen und abermals bei der gleichen Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Filtrat wird eingeengt, abermals mit einigen Tropfen unterphosphoriger Säure aufgekocht; der so event. erhaltene Niederschlag wird in der gleichen Weise, wie der erste behandelt und zur Wägung gebracht. In dem zweiten Filtrate war Tellur nicht mehr nachzuweisen.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0.1940 g H_6TeO_6 ergaben bei der Reduktion in konzentrierter, wässeriger Lösung: 0.1083 g Te.
2. 0.2148 g H_6TeO_6 ergaben bei derselben Behandlung: 0.1196 g Te.
3. 0.1944 g H_6TeO_6 ergaben bei der Reduktion in salzsaurer Lösung: 0.1703 g Te.

4. 0.4409 g TeO_2 ergaben bei der Reduktion in salzsaurer Lösung: 0.3520 g Te.
5. 0.1855 g TeO_2 ergaben bei derselben Behandlung 0.1485 g Te.
6. 0.1428 g TeO_2 ergaben bei der Reduktion in natronalkalischer Lösung: 0.1143 g Te.

Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet für H_6TeO_6:	Gefunden:
55.57 % Te	1. 55.82 2. 55.68 3. 55.20 % Te.

Berechnet für TeO_2:	Gefunden:
79.95 % Te	4. 79.84 5. 80.05 6. 80.04 % Te.

Diese Resultate zeigen die Brauchbarkeit dieser Methode, welche sich übrigens auch, aber nur unter Änderung des Analysenganges, für die quantitative Bestimmung des Selens verwenden läſst, über welche ich nächstens berichten werde.

Herrn E. Rohn danke ich auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung, die er mir bei dieser Untersuchung gewährt hat.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1902.

Über einige Pyridinverbindungen von Metallsalzen organischer Säuren.

Von

FRITZ REITZENSTEIN.

Im Anschlufs an eine früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[1] über die Ammoniakpyridinsalze und Hydrate bivalenter Metalle sollen hier in Kürze noch einige neue Verbindungen nachgetragen werden, die sich dem Rahmen jener Untersuchung einfügen lassen. Die Arbeit wurde aufgenommen, um die Salze bivalenter Metalle mit organischen Säuren verschiedener Stärkegrade auf ihre Aufnahmefähigkeit für Pyridin zu prüfen und diese Verbindungen dann, wie es früher geschah, mit den entsprechenden Ammoniaksalzen und Hydraten in Parallele zu stellen. Allerdings ist die Zahl der bekannten, einschlägigen Ammoniakverbindungen keine sehr grofse und zur Ermöglichung einer solchen Parallele mufs erst ein Ausbau dieser Verbindungen selbst erfolgen.

Zur Verwendung sollen die Salze der:

$CH_3.CO_2H$, Essigsäure.
$CH_2Cl.CO_2H$, Monochloressigsäure.
$CHCl_2.CO_2H$, Dichloressigsäure.
$CCl_3.CO_2H$, Trichloressigsäure.

$(CN).CH_2.CO_2H$, Cyanessigsäure.

$(CNS).CH_2.CO_2H$, Rhodanessigsäure.

$CH_3.CH(OH).CO_2H$, Äthylidenmilchsäure.
$CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$, β-Chlormilchsäure.
$CCl_3.CH(OH).CO_2H$, Trichlormilchsäure u. s. w., u. s. w.

[1] *Z. anorg. Chem.* 18, 151—210. 253—304.

gelangen und besonders von der Gruppe der Essigsäure und deren Chlorsubstitutionsprodukten wurden bereits eine Reihe von Verbindungen erhalten.

Es soll an dieser Stelle nur die bis jetzt erzielte kleine experimentelle Ausbeute Erwähnung finden und theoretische Spekulationen bis zu einem Zeitpunkte verschoben werden, an welchem die zur Verfügung stehenden Reihen gröfsere Vollständigkeit aufweisen.

Die von A. WERNER und J. KLIEN[1] bekundete Anschauung, dafs „der wenig ausgeprägte Charakter der Metallammoniake zweiwertiger Metallsalze nicht geeignet ist, eine durchgreifende Analogie zwischen den beiden Verbindungsklassen (Metallammoniaken und Hydraten) bei einem auch die Einzelheiten in den Eigenschaften berücksichtigenden Vergleich zum Ausdruck zu bringen" — entbehrt nicht einer gewissen Berechtigung. Auch kann die Thatsache nicht in Abrede gestellt werden, dafs die meisten der für diese Arbeit in Betracht kommenden Pyridinverbindungen sich keiner sehr ausgeprägten Individualität erfreuen.

Die nunmehr zu beschreibenden Verbindungen folgen im allgemeinen der früher hervorgehobenen Übereinstimmung im Aufbau.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

$Co(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$;[2] $Co(CH_2Cl.COO)_2.4\,Pyr$; $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2^1/_2\,Pyr.1^1/_2\,H_2O$;
$Co(CHCl_2.CO_2)_2.5\,Pyr$(?); $Co(CCl_3.CO_2)_2.4\,Pyr$; $Co(CNS)_2.4\,Pyr$.

$Ni(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$; $Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.6\,Pyr$(?); $Ni(CCl_3.CO_2)_2.4\,Pyr$;
$Ni(CCl_3.CO_2)_2.Pyr$.

$Fe(CH_3.CHOH.CO_2)_2.2\,Pyr$.

$Zn(C_2H_3O_2)_2.4\,Pyr$(?); $Zn(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$.
$Zn(CH_3.CHOH.CO_2)_2.2\,Pyr$.

$Cd(C_2H_3O_2)_2.3\,Pyr$; $Cd(CH_2ClCO_2)_2.3\,Pyr$.

Zu Verbindungen von teilweise betaïnartigem Charakter scheinen die Quecksilbersalze der Chloressigsäuren zu führen, soweit sich dies vorerst beurteilen läfst; sie werden am Schlusse dieser Arbeit aufgeführt.

Kobaltacetatpyridin,

$Co(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$.

Wasserhaltiges (4 Mol.), fein gepulvertes essigsaures Kobalt mit überschüssigem Pyridin gekocht, giebt eine tiefviolette Lösung,

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 278.

[2] Pyr = C_5H_5N.

aus der sich beim Erkalten ein rotbrauner Körper abscheidet. Man filtriert, wäscht mit absol. Äther, prefst zwischen Filtrierpapier ab und trocknet. Das so gewonnene kakaofarbene, nach Pyridin riechende Produkt färbt sich beim Erhitzen bei 100° mehr rötlich und schmilzt bei 112—114° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. In kaltem Wasser giebt der Körper eine braungelbe trübe Lösung und beim Erwärmen macht sich starker Pyridingeruch bemerklich. In kaltem absol. Alkohol ist die Verbindung mit himbeerroter Farbe löslich. Die Lösung opalisiert; giebt man zu derselben absol. Äther, so färbt sich dieselbe gelbbraun mit einem Stich ins Grünliche. Chloroform löst die Substanz gleichfalls mit himbeerroter Farbe, und auf Zusatz von absol. Äther fällt ein grünliches Produkt aus.

Analyse.

I. 0.2146 g Substanz gaben bei 22° und 734 mm Druck, 14.9 ccm N.
II. 0.0904 g „ „ „ 19° „ 734 „ „ 6.5 „ N.

I. 0.5020 g Substanz gaben 0.2335 g $CoSO_4$.
II. 0.3376 g „ „ 0.1526 g $CoSO_4$.

	Gefunden: I	II	Berechnet für $Co(C_3H_5O_2)_2.2Pyr$:
N	7.59	7.98	8.36 %
Co	17.60	17.20	17.61 „

Monochloressigsaures Kobaltpyridin,
$Co(CH_2Cl.CO_2)_2.4Pyr$.

Von Salzen der Monochloressigsäure sind nur ein Kalium-, Baryum-,[1] Uran-[2] und ein Silbersalz[3] beschrieben.

Das monochloressigsaure Salz des Kobalts wurde durch Eintragen der berechneten Menge Kobaltkarbonat in die Lösung der Monochloressigsäure gewonnen und zwar in Form eines Sirups. Auch nach monatelangem Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum gab derselbe seine Konsistenz nicht auf. Eine Probe des Sirups wurde bei 100° getrocknet und lieferte ein rötliches Pulver, das anscheinend ein Dihydrat vorstellt.

0.2466 g Substanz gaben 0.1332 g $CoSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $Co(CH_2ClCO_2)_2.2H_2O$:
Co	20.56	20.92 %

---

[1] R. Hoffmann, *Lieb. Ann.* **102**, 1 ff.
[2] F. W. Clarke und Mary E. Owens, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 35.
[3] Heinr. Beckurts und Robert Otto, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 577.

Ein Teil des roten Sirups wurde mit überschüssigem Pyridin zum Sieden erhitzt, die blauviolette Lösung filtriert und stehen gelassen. Nach mehreren Tagen schieden sich bei Winterkälte grofse rote Krystalle aus, die mit Äther gewaschen, abgeprefst und getrocknet wurden.

0.4410 g Substanz gaben 0.1203 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CH_2ClCO_2)_2.4Pyr$:
Co 10.39	10.49 %

Beim Trocknen zwischen Filtrierpapier nehmen die roten Krystalle eine dunkelblaue Farbe an. Die fein pulverisierten blauen Krystalle in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt zeigen wieder eine hyacinthrote Farbe, und der Stickstoffgehalt weist noch auf ein Tetrapyridinprodukt hin.

0.1106 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 9.8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.4Pyr$:
N 10.08	9.96 %

Im Exsikkator über konz. Schwefelsäure verwandelt sich das rote Produkt in ein lilafarbenes. Anscheinend geht das Tetrapyridinprodukt in eine Tripyridinverbindung über.

Läfst man das rote Tetrapyridinprodukt einige Wochen an der Luft stehen, so nimmt es eine bläuliche Farbe an. Mit dem hierbei erfolgenden Pyridinverlust dürfte Hand in Hand die Aufnahme entsprechender Wassermolekeln gehen.

0.0737 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 4.9 ccm N.
0.1604 g „ „ 0.0525 g $CoSO_4$.

Gefunden:
N 7.46 %
Co 12.45 „

Das zur Analyse gebrachte Produkt stellt vielleicht genau die Phase: $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2\,^1/_2\,Pyr.1\,^1/_2\,H_2O$ vor,

Berechnet für $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2\,^1/_2\,Pyr.1\,^1/_2\,H_2O$:
N 7.44 %
Co 12.54 „

während eine Phase: $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2Pyr.2H_2O$:

N 6.03 %
Co 13.41 %

verlangen würde.

Dichloressigsaures Kobaltpyridin,

$Co(CCl_2HCO_2)_2.5\,Pyr$ (?).

[illegible] Salzen sind bekannt ein Kalium-,[1] Cal-[illegible] und ein Silbersalz.[4]

[illegible] Kobalt[5] löst sich in siedendem überschüssigen [illegible] Farbe auf, beim Erkalten scheidet sich ein [illegible] Körper ab, der nach dem Absaugen, Waschen mit [illegible] Abpressen zwischen Filtrierpapier in hellroten [illegible] Von 140° ab färbt sich die Substanz dunkler, [illegible] schmilzt bei 151° zu einer blauvioletten Flüssigkeit.

[illegible] Substanz gaben 0.1571 g $CoSO_4$.
[illegible] „ 0.1368 g $CoSO_4$.
[illegible] „ bei 22° und 751 mm Druck, 9.9 ccm N.

Die Analysenzahlen stimmen am besten auf eine Formel:

$Co(CCl_2H.COO)_2.5\,Pyr.$

Gefunden:	I	II	Ber. für $Co(CCl_2H.CO_2)_2.5\,Pyr$:
Co	8.17	8.94	8.31 %
N	9.49	—	9.86 „

Trichloressigsaures Kobalt,

$Co(CCl_3.CO_2)_2.4\,H_2O,$

wurde wie das weiter unten zu beschreibende Nickelsalz dargestellt. Es ist ein himbeerroter, krystallisierter Körper und besitzt wie das entsprechende Nickelsalz einen Geruch nach frischem Obst. In absol. Äther löst es sich schon in der Kälte auf. (Mono- und dichlor-

[1] Wallach, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 115.

[2] Beckurts und Otto, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 585.

[3] Clarke und Owens, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 35.

[4] Beckurts und Otto, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 558; Maumené, *Ann. Chem. Pharm.* **133**, 154; H. Müller, *Ann. Chem. Pharm.* **133**, 156.

[5] Dichloressigsaures Kobalt verdanke ich der Güte des Herrn H. Ley. — Die analytische Untersuchung des Salzes gab mir folgende Resultate:

0.8575 g Substanz gaben 0.3608 g $CoSO_4$.

	Gefunden:	Ber. auf $Co(CHCl_2.CO_2)_2.3\,H_2O$:
Co	16.01	15.90

0.7484 g Substanz wurden $1^1/_2$ Stde. auf 100° erhitzt, und wiesen sodann einen Verlust von 0.1087 g auf.

Für einen Verlust von 3 Mol. H_2O berechnen sich 0.1089 g.

Mit dem Rückstand von 0.6395 g wurde eine Co-Bestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab 0.3146 g $CoSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $Co(CHCl_2CO_2)_2$:
Co	18.72	18.73 %

Meine Analysenresultate decken sich mit den von H. Ley erhaltenen.

essigsaures Kobalt lösen sich nicht.) Das Produkt wurde über konz. H_2SO_4 getrocknet und zur Analyse gebracht.

0.7123 g Substanz gaben 0.2430 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3.CO_2)_2.4H_2O$:
Co 12.98	12.94 %

Trichloressigsaures Kobaltpyridin,
$Co(CCl_3.CO_2)_2.4Pyr.$

Trichloressigsaures Kobalt wurde in kaltem absol. Äther gelöst und von einer sehr geringen Menge einer ungelöst gebliebenen Substanz filtriert. (Dieselbe war blaustichigrot; 0.0995 g derselben gaben 0.0912 g $CoSO_4$ = 34.89 % Co. Jedenfalls bestand der Rückstand aus unangegriffenem Kobaltkarbonat, von der Darstellung her, mit einer geringen Menge eines anderen Hydrats vermengt. Zur qualitativen Untersuchung war die Menge zu gering.)

Das ätherische Filtrat wurde unter Umschütteln mit Pyridin versetzt, worauf eine Trübung und Ausscheidung eines carmoisinroten Krystallpulvers erfolgte. Pyridin wurde nur so viel zugesetzt, daſs die überstehende Flüssigkeit eine bräunliche Farbe besaſs. Nach dem Filtrieren, Waschen mit absol. Äther und Abpressen konnte der Körper rein erhalten werden.

0.1246 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 8.8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3.CO_2)_2.4Pyr$:
N 8.02	8.00 %

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr wenig löslich; beim Erwärmen tritt Lösung unter Pyridinverlust ein. Die trockne Substanz löst sich in überschüssiger Cyankaliumlösung mit gelber Farbe. Die Lösung verhält sich genau wie eine cyankalische Kobaltchlorürlösung.

Bei dreistündigem Erhitzen auf 100° verliert die Tetrapyridinverbindung 1 Mol. Pyridin. Das resultierende Tripyridinprodukt stellt ein graugrünes Pulver vor.

0.2374 g Substanz gaben 0.0604 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3CO_2)_2.3Pyr$:
Co 9.68	9.50 %

Das trichloressigsaure Kobaltpyridin, in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt, färbte sich nach einigen Tagen dunkelcarmoisinrot, und die Stickstoffbestimmung wies auf die Aufnahme zweier Pyridinmolekeln hin.

0.1148 g Substanz gaben bei 16° und 738 mm Druck 9.6 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3.CO_2)_2.6Pyr$:
N 9.46	9.79 %

Ein völlig damit harmonierendes Resultat ergab unter gleichen Bedingungen die entsprechende Tetrapyridinnickelverbindung. Ob es sich hier um ein zufälliges Analysenergebnis handelt, oder ob in der That eine Ergänzung der Pyridinmolekeln auf die „Sechszahl" erfolgt, mag vorerst dahingestellt bleiben.

Kobaltrhodanidpyridin,[1]
$Co(CNS)_2.4Pyr.$

20 g wasserhaltiges Kobaltchlorür wurden in 50 ccm heifsem absol. Alkohol gelöst und die für 2 Mol. berechnete Menge Rhodankalium (16.3 g), in 30 ccm absol. Alkohol und 20 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben. Die noch warme Flüssigkeit wurde dann sofort mit 100 ccm Pyridin versetzt und gut umgeschüttelt, worauf momentan ein pfirsichblütfarbener Niederschlag eintrat, der nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser, absol. Alkohol und Äther gewaschen und dann abgeprefst wurde.

In kaltem verdünnten Ammoniak löst sich der Körper mit gelber Farbe auf. Kalte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure färben den Körper zunächst ultramarinblau, und die darüber stehende Flüssigkeit hat die rötliche Farbe einer wässerigen Kobaltlösung. Beim Schütteln löst sich dann der blaue Körper vollständig auf. (Jedenfalls entreifst die Säure dem Pyridinsalz zunächst das Pyridin, es entsteht vorübergehend das wasserfreie blaue Salz, das der weiteren Einwirkung des Wassers ausgesetzt, sich mit roter Farbe löst.)

Wird das Rhodansalz in der Kälte mit Wasser übergossen, rasch filtriert, und die filtrierte Lösung mit Ferrichlorid geprüft, so macht sich eine schwache Rhodanreaktion bemerklich.

Die Rhodanverbindung läfst sich aus absol. Alkohol umkrystallisieren, und wird dann in granatroten Krystallen erhalten.

0.4335 g Substanz gaben 0.1307 g $CoSO_4$.
0.3802 g „ „ 0.1182 g $CoSO_4$.
0.8618 g „ „ 0.2677 g $CoSO_4$.
0.1053 g „ „ bei 18° und 750 mm Druck 16.0 ccm N.

	Gefunden: I	II	III	Berechnet für $Co(CNS)_2.4Pyr$:
Co	11.48	11.84	11.82	12.01 %
N	—	—	17.31	17.11 „

An der Luft verändert sich das Rhodansalz nicht. Eine Probe wurde 8 Tage neben frei verdunstendem Wasser unter einem Becherglase aufbewahrt; auch äufserlich war an der Substanz keine Ver-

---

[1] Meitzendorff, *Pogg. Ann.* **56**, 63 u. s. w. beschrieb ein Hydrat $2Co(CNS)_2 + H_2O$ und eine Ammoniakverbindung $Co(CNS)_2.NH_3$.

änderung bemerkbar. Nach 8 Tagen wurde das gut abgepreſste Salz analysiert:

0.3226 g Substanz gaben 0.0978 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CNS)_2.4\,Pyr$:
Co 11.63	12.01 %

Ein Pyridinverlust hat hierbei sicher nicht stattgehabt (wie das auch die unten folgende Stickstoffbestimmung darthut). Der etwas zu niedere Kobaltwert dürfte von, der, dem zur Analyse verwendeten Produkte noch anhaftenden Feuchtigkeit herrühren.

0.1239 g Substanz gaben bei 22° und 756 mm Druck 18.6 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CNS)_2.4\,Pyr$:[1]
N 16.91	17.11 %

Nickelacetatpyridin,
$Ni(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr.$

Festes, gepulvertes essigsaures Nickel wird mit überschüssigem Pyridin gekocht und die smaragdgrüne Lösung erkalten gelassen. Der sich bald abscheidende Körper wird filtriert, mit Äther gewaschen und in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt. Er stellt hellblaue (zart grünstichige) Krystalle vor. Beim Erhitzen färbt er sich von 140° ab grün und schmilzt zwischen 145—147° zu einer hellgrünen Flüssigkeit.

0.4551 g Substanz gaben 0.2084 g $NiSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$:
Ni 17.13	17.28 %

Monochloressigsaures Nickelpyridin,
$Ni(CH_2Cl.CO)_2.6\,Pyr$ (?).

Monochloressigsaures Nickel wurde analog wie das entsprechende Kobaltsalz gewonnen. Selbst nach monatelangem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum besaſs es noch sirupartige Konsistenz.

Der Sirup wurde mit überschüssigem Pyridin zum Sieden erhitzt und rasch filtriert. Beim Erkalten krystallisierte ein blaugrüner Körper heraus, der abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen, abgepreſst und dann über konzentrierter H_2SO_4 getrocknet wurde.

Das blaugrüne Krystallprodukt riecht scharf nach Pyridin.

---

[1] Diese Verbindung korrespondiert mit dem von Meitzendorff erhaltenen $Ni(CNS)_2.4\,NH_3$.

Die Analysenresultate sind in diesem Falle nicht befriedigend. Dem Zahlenwert für Stickstoff nach könnte, wenn von vornherein ein einheitliches Produkt vorlag, ein Hexapyridinsalz anzunehmen sein, das aber rasch Pyridin verliert.

I. 0.1324 g Substanz gaben bei 19° und 760 mm Druck 12.8 ccm N.
II. 0.3422 g „ „ „ 19° „ 760 „ „ 32.2 „ N.

Gefunden: I	II	Berechnet für $Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.6\,Pyr$:
11.11	10.82	11.65 %(?)

Von einer nochmaligen Bereitung des Salzes:

0.1445 g Substanz gaben bei 22° und 751 mm Druck, 14.9 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.6\,Pyr$:
N 11.54	11.65 %

Die Krystalle besafsen eine hellblaue Farbe.

Ein Teil des ursprünglich erhaltenen blaugrünen Körpers wurde in heifsem Pyridin gelöst, filtriert und in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisierte eine blaugrüne Verbindung aus, die wiederum mit Äther gewaschen und dann getrocknet wurde.

0.0645 g Substanz gaben 0.0154 g $NiSO_4$.
0.0885 g „ „ bei 20° und 759 mm Druck 7.4 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.4\,Pyr$:
Ni 9.04	10.45 %
Ni 9.55	9.98 „

Wird die blaue Verbindung mit absolutem Alkohol erhitzt, so hinterbleibt ein gelbliches Produkt, das wiederholt mit heifsem Alkohol und schliefslich mit absolutem Äther gewaschen und nunmehr zwischen Papier abgeprefst wurde. Das gelbe Produkt hat genau das Aussehen von Mono- oder Dipyridinnickelchlorür, und der Analyse zufolge ist mit Wahrscheinlichkeit auch ein Monopyridinprodukt entstanden.

0.1860 g Substanz gaben 0.0894 g $NiSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CH_2ClCO_2)_2.1\,Pyr$:
Ni 18.23	18.08 %

Früher[1] wurde ein Monopyridinnickelchlorür gewonnen, indem Nickelchlorürmonopyridinchlorhydrat mehrmals mit absolutem Alkohol gekocht wurde.

---

[1] Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* 18, 264.

Bei der Einwirkung von Pyridin auf monochloressigsaures Nickel sind anscheinend

$Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.6\,Pyr$ (unbeständig)
$Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.4\,Pyr$ und
$Ni(CH_2Cl.CO_2).1\,Pyr$

entstanden.

Es erinnert dies daran, dafs seiner Zeit bei der Darstellung von Dipyridinchlorhydratnickelchlorür $NiCl_2(C_5H_5N.HCl)_2$[1] neben einander:

$2\,NiCl_2.3\,Pyr$; $NiCl_2.Pyr$; $NiCl_2.PyrHCl$ und $NiCl_2.4\,Pyr$

gewonnen wurden.

Trichloressigsaures Nickel,
$Ni(CCl_3.CO_2)_2.4\,H_2O$.

In wässerige Trichloressigsäure wurde die berechnete Menge Nickelkarbonat eingetragen; beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterblieben apfelgrüne Krystalle.

Zuerst dürfte das Salz von CLERMONT[2] bereitet worden sein, der seine Zusammensetzung $Ni(CCl_3.CO_2)_2.4\,H_2O$ angab. F. W. CLARKE[3] kündigte früher an, dafs Frl. STALLO mit Aussicht auf eine künftige Beschreibung die Kobalt- und Nickelverbindungen mit Monochlor- und Trichloressigsäure bereitet hätte, und erwähnte nur kurz, dafs die Salze leicht krystallisieren, und wie es scheint, interessant werden könnten.

Weitere diesbezügliche Angaben sind nicht auffindbar.

0.6300 g Substanz gaben 0.2097 g $NiSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CCl_3.CO_2)_2.4\,H_2O$:
Ni 12.70	12.88 %

Das trichloressigsaure Nickel löst sich in kaltem absoluten Äther glatt auf.

Trichloressigsaures Nickelpyridin,
$Ni(CCl_3.CO_2)_2 4\,Pyr$.

Trichloressigsaures Nickel wurde in kaltem absoluten Äther gelöst und filtriert. Die hellgrüne, ätherische Lösung wurde lang-

---

[1] REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 268. 269.
[2] *Compt. rend.* **74**, 942. 1491; *J.* 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1506.

sam unter Schütteln mit Pyridin versetzt. Es trat sofort ein Farbenumschlag der Lösung in blaugrün ein, dann fiel ein himmelblauer Niederschlag aus, der rasch filtriert, mit absolutem Äther gewaschen und über Pyridin getrocknet wurde.

0.0823 g Substanz gaben bei 22° und 760 mm Druck 5.8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CCl_3CO_2)_2.4\,Pyr$:
N 7.98	8.00 %

Das über Pyridin im Vakuum aufbewahrte himmelblaue Produkt hatte nach einigen Tagen eine hellgrüne Farbe angenommen.

0.0985 g Substanz gaben bei 20° und 749 mm Druck 7.9 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CCl_3CO_2)_2.6\,Pyr$(?):
N 9.52	9.79 %

Doch sei an dieser Stelle auf das beim trichloressigsauren Kobaltpyridin Gesagte[1] verwiesen.

Erhitzt man die Tetrapyridinverbindung einige Stunden auf 100°, so resultiert ein sandfarbenes Pulver, $Ni(CCl_3CO_2)_2.1\,Pyr$, das noch nach Pyridin riecht.

0.0763 g Substanz gaben 0.0262 g $NiSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(CCl_3CO_2)_2.1\,Pyr$:
Ni 13.02	12.69 %

Es ist demnach ein Verlust von 3 Mol. Pyridin eingetreten, bezw. etwas mehr.

Ferrolactatpyridin,
$Fe(C_3H_5O_3)_2.2\,Pyr$.

Pulverisiertes milchsaures Eisen wurde mit überschüssigem Pyridin ganz kurze Zeit erhitzt, die tiefbraune Lösung rasch filtriert und stehen gelassen. Die Ausscheidung sodann filtriert und mit absolutem Äther gewaschen, stellte ein gelbes Pulver dar. Das Filtrat gab auf Zusatz des Äthers nochmals eine gelbliche Fällung, die an der Luft oberflächlich schnell verharzte, und nicht weiter untersucht wurde.

0.4538 g Substanz gaben 0.0918 g Fe_2O_3.
0.0986 g „ „ bei 20° und 752 mm Druck 6.2 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Fe(C_3H_5O_3)_2.2\,Pyr$:
Fe 14.16	14.36 %
N 7.16	7.18 „

[1] Siehe S. 303.

Die 3 Mol. Krystallwasser des Ferrolactats werden also nur durch 2 Mol. Pyridin ersetzt.

0.4785 g Ferrolactatpyridin wurden 50 Stunden bei 100° erhitzt und zeigten dann einen Gewichtsverlust von 0.1928 g.

Für die angewandte Menge Substanz berechnet sich ein Verlust von 2 Mol. Pyridin auf 0.1938 g.

Mit dem Rückstand 0.2857 g wurde eine Eisenbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab 0.0970 g Fe_2O_3.

Gefunden:	Berechnet für $Fe(C_3H_5O_3)_2$:
Fe 23.77	23.93 %

Bei 100° entweicht demnach alles Pyridin.

Einwirkung von Pyridin auf wasserfreies Ferrolactat.

Ferrolactat wurde durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° entwässert.

0.4010 g Substanz gaben 0.1384 g Fe_2O_3.

Gefunden:	Berechnet für $Fe(C_3H_5O_3)_2$:
Fe 24.16	23.93 %

Das wasserfreie Lactat wurde mit überschüssigem Pyridin zum Sieden erhitzt, von der ersten schwachbraunen Lösung abfiltriert, von neuem mit überschüssigem Pyridin aufgekocht und dann stehen gelassen. Es ging nur wenig Lactat in Lösung. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Das zurückbleibende braune Pulver sah wie unverändertes Lactat aus, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

I. 0.4427 g Substanz gaben 0.1480 g Fe_2O_3.
II. 0.3757 g „ „ 0.1253 g Fe_2O_3.

Gefunden:	I	II	Berechnet für $Fe(C_3H_5O_3)_2$:
Fe	23.40	23.35	23.93 %

Wasserfreies Ferrolactat wird demnach von Pyridin nicht angegriffen.

Zinkacetatpyridin.

Ganz ungenaue Resultate ergaben bislang die Versuche, wasserhaltiges Zinkacetat mit Pyridin zu paaren.

Krystallisiertes Zinkacetat ist in überschüssigem Pridin in der Kälte fast ganz löslich. Zur Lösung der letzten Teile fester Sub-

aus der sich beim Erkalten ein rotbrauner Körper abscheidet. Man filtriert, wäscht mit absol. Äther, prefst zwischen Filtrierpapier ab und trocknet. Das so gewonnene kakaofarbene, nach Pyridin riechende Produkt färbt sich beim Erhitzen bei 100° mehr rötlich und schmilzt bei 112—114° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. In kaltem Wasser giebt der Körper eine braungelbe trübe Lösung und beim Erwärmen macht sich starker Pyridingeruch bemerklich. In kaltem absol. Alkohol ist die Verbindung mit himbeerroter Farbe löslich. Die Lösung opalisiert; giebt man zu derselben absol. Äther, so färbt sich dieselbe gelbbraun mit einem Stich ins Grünliche. Chloroform löst die Substanz gleichfalls mit himbeerroter Farbe, und auf Zusatz von absol. Äther fällt ein grünliches Produkt aus.

Analyse.

I. 0.2146 g Substanz gaben bei 22° und 734 mm Druck, 14.9 ccm N.
II. 0.0904 g „ „ „ 19° „ 734 „ „ 6.5 „ N.

I. 0.5020 g Substanz gaben 0.2335 g $CoSO_4$.
II. 0.3376 g „ „ 0.1526 g $CoSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$Co(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$:
N	7.59	7.98	8.36 %
Co	17.60	17.20	17.61 „

Monochloressigsaures Kobaltpyridin,

$Co(CH_2Cl.CO_2)_2.4\,Pyr.$

Von Salzen der Monochloressigsäure sind nur ein Kalium-, Baryum-,[1] Uran-[2] und ein Silbersalz[3] beschrieben.

Das monochloressigsaure Salz des Kobalts wurde durch Eintragen der berechneten Menge Kobaltkarbonat in die Lösung der Monochloressigsäure gewonnen und zwar in Form eines Sirups. Auch nach monatelangem Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum gab derselbe seine Konsistenz nicht auf. Eine Probe des Sirups wurde bei 100° getrocknet und lieferte ein rötliches Pulver, das anscheinend ein Dihydrat vorstellt.

0.2466 g Substanz gaben 0.1332 g $CoSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $Co(CH_2ClCO_2)_2.2\,H_2O$:
Co	20.56	20.92 %

---

[1] R. Hoffmann, *Lieb. Ann.* **102**, 1 ff.
[2] F. W. Clarke und Mary E. Owens, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 35.
[3] Heinr. Beckurts und Robert Otto, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 577.

Ein Teil des roten Sirups wurde mit überschüssigem Pyridin zum Sieden erhitzt, die blauviolette Lösung filtriert und stehen gelassen. Nach mehreren Tagen schieden sich bei Winterkälte grofse rote Krystalle aus, die mit Äther gewaschen, abgeprefst und getrocknet wurden.

0.4410 g Substanz gaben 0.1203 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CH_2ClCO_2)_2.4Pyr$:
Co 10.39	10.49 %

Beim Trocknen zwischen Filtrierpapier nehmen die roten Krystalle eine dunkelblaue Farbe an. Die fein pulverisierten blauen Krystalle in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt zeigen wieder eine hyacinthrote Farbe, und der Stickstoffgehalt weist noch auf ein Tetrapyridinprodukt hin.

0.1106 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 9.8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.4Pyr$:
N 10.08	9.96 %

Im Exsikkator über konz. Schwefelsäure verwandelt sich das rote Produkt in ein lilafarbenes. Anscheinend geht das Tetrapyridinprodukt in eine Tripyridinverbindung über.

Läfst man das rote Tetrapyridinprodukt einige Wochen an der Luft stehen, so nimmt es eine bläuliche Farbe an. Mit dem hierbei erfolgenden Pyridinverlust dürfte Hand in Hand die Aufnahme entsprechender Wassermolekeln gehen.

0.0737 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 4.9 ccm N.
0.1604 g „ „ 0.0525 g $CoSO_4$.

Gefunden:
N 7.46 %
Co 12.45 „

Das zur Analyse gebrachte Produkt stellt vielleicht genau die Phase: $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2\,^1/_2\,Pyr.1\,^1/_2\,H_2O$ vor,

Berechnet für $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2^1/_2\,Pyr.1^1/_2\,H_2O$:
N 7.44 %
Co 12.54 „

während eine Phase: $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2Pyr.2H_2O$:

N 6.03 %
Co 13.41 %

verlangen würde.

Dichloressigsaures Kobaltpyridin,
$Co(CCl_2HCO_2)_2.5\,Pyr$ (?).

Von dichloressigsauren Salzen sind bekannt ein Kalium-,[1] Calcium-,[2] Urannatrium-[3] und ein Silbersalz.[4]

Dichloressigsaures Kobalt[5] löst sich in siedendem überschüssigen Pyridin mit violetter Farbe auf, beim Erkalten scheidet sich ein krystallisierter Körper ab, der nach dem Absaugen, Waschen mit absol. Äther und Abpressen zwischen Filtrierpapier in hellroten Krystallen erscheint. Von 140° ab färbt sich die Substanz dunkler, sintert und schmilzt bei 151° zu einer blauvioletten Flüssigkeit.

0.7321 g Substanz gaben 0.1571 g $CoSO_4$.
0.5805 g „ „ 0.1363 g $CoSO_4$.
0.1168 g „ „ bei 22° und 751 mm Druck, 9.9 ccm N.

Die Analysenzahlen stimmen am besten auf eine Formel:

$Co(CCl_2H.COO)_2.5\,Pyr$.

Gefunden:	I	II	Ber. für $Co(CCl_2H.CO_2)_2.5\,Pyr$:
Co	8.17	8.94	8.31 %
N	9.49	—	9.86 „

Trichloressigsaures Kobalt,
$Co(CCl_3.CO_2)_2.4\,H_2O$,

wurde wie das weiter unten zu beschreibende Nickelsalz dargestellt. Es ist ein himbeerroter, krystallisierter Körper und besitzt wie das entsprechende Nickelsalz einen Geruch nach frischem Obst. In absol. Äther löst es sich schon in der Kälte auf. (Mono- und dichlor-

[1] Wallach, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 115.
[2] Beckurts und Otto, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 585.
[3] Clarke und Owens, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 35.
[4] Beckurts und Otto, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 558; Maumené, *Ann. Chem. Pharm.* **133**, 154; H. Müller, *Ann. Chem. Pharm.* **133**, 156.
[5] Dichloressigsaures Kobalt verdanke ich der Güte des Herrn H. Ley. — Die analytische Untersuchung des Salzes gab mir folgende Resultate:

0.8575 g Substanz gaben 0.3608 g $CoSO_4$.

Gefunden:		Ber. auf $Co(CHCl_2.CO_2)_2.3\,H_2O$:
Co	16.01	15.90

0.7484 g Substanz wurden $1^1/_2$ Stde. auf 100° erhitzt, und wiesen sodann einen Verlust von 0.1087 g auf.

Für einen Verlust von 3 Mol. H_2O berechnen sich 0.1089 g.

Mit dem Rückstand von 0.6395 g wurde eine Co-Bestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab 0.3146 g $CoSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $Co(CHCl_2CO_2)_2$:
Co	18.72	18.73 %

Meine Analysenresultate decken sich mit den von H. Ley erhaltenen.

essigsaures Kobalt lösen sich nicht.) Das Produkt wurde über konz. H_2SO_4 getrocknet und zur Analyse gebracht.

0.7123 g Substanz gaben 0.2430 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3.CO_2)_2.4\,H_2O$:
Co 12.98	12.94 %

Trichloressigsaures Kobaltpyridin,

$Co(CCl_3.CO_2)_2.4\,Pyr.$

Trichloressigsaures Kobalt wurde in kaltem absol. Äther gelöst und von einer sehr geringen Menge einer ungelöst gebliebenen Substanz filtriert. (Dieselbe war blaustichigrot; 0.0995 g derselben gaben 0.0912 g $CoSO_4$ = 34.89 % Co. Jedenfalls bestand der Rückstand aus unangegriffenem Kobaltkarbonat, von der Darstellung her, mit einer geringen Menge eines anderen Hydrats vermengt. Zur qualitativen Untersuchung war die Menge zu gering.)

Das ätherische Filtrat wurde unter Umschütteln mit Pyridin versetzt, worauf eine Trübung und Ausscheidung eines carmoisinroten Krystallpulvers erfolgte. Pyridin wurde nur so viel zugesetzt, dafs die überstehende Flüssigkeit eine bräunliche Farbe besafs. Nach dem Filtrieren, Waschen mit absol. Äther und Abpressen konnte der Körper rein erhalten werden.

0.1246 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 8.8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3.CO_2)_2.4\,Pyr$:
N 8.02	8.00 %

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr wenig löslich; beim Erwärmen tritt Lösung unter Pyridinverlust ein. Die trockne Substanz löst sich in überschüssiger Cyankaliumlösung mit gelber Farbe. Die Lösung verhält sich genau wie eine cyankalische Kobaltchlorürlösung.

Bei dreistündigem Erhitzen auf 100° verliert die Tetrapyridinverbindung 1 Mol. Pyridin. Das resultierende Tripyridinprodukt stellt ein graugrünes Pulver vor.

0.2374 g Substanz gaben 0.0604 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3CO_2)_2.3\,Pyr$:
Co 9.68	9.50 %

Das trichloressigsaure Kobaltpyridin, in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt, färbte sich nach einigen Tagen dunkelcarmoisinrot, und die Stickstoffbestimmung wies auf die Aufnahme zweier Pyridinmolekeln hin.

0.1148 g Substanz gaben bei 16° und 738 mm Druck 9.6 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CCl_3.CO_2)_2.6\,Pyr$:
N 9.46	9.79 %

Ein völlig damit harmonierendes Resultat ergab unter gleichen Bedingungen die entsprechende Tetrapyridinnickelverbindung. Ob es sich hier um ein zufälliges Analysenergebnis handelt, oder ob in der That eine Ergänzung der Pyridinmolekeln auf die „Sechszahl“ erfolgt, mag vorerst dahingestellt bleiben.

Kobaltrhodanidpyridin,[1]
$Co(CNS)_2.4 Pyr.$

20 g wasserhaltiges Kobaltchlorür wurden in 50 ccm heiſsem absol. Alkohol gelöst und die für 2 Mol. berechnete Menge Rhodankalium (16.3 g), in 30 ccm absol. Alkohol und 20 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben. Die noch warme Flüssigkeit wurde dann sofort mit 100 ccm Pyridin versetzt und gut umgeschüttelt, worauf momentan ein pfirsichblütfarbener Niederschlag eintrat, der nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser, absol. Alkohol und Äther gewaschen und dann abgepreſst wurde.

In kaltem verdünnten Ammoniak löst sich der Körper mit gelber Farbe auf. Kalte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure färben den Körper zunächst ultramarinblau, und die darüber stehende Flüssigkeit hat die rötliche Farbe einer wässerigen Kobaltlösung. Beim Schütteln löst sich dann der blaue Körper vollständig auf. (Jedenfalls entreiſst die Säure dem Pyridinsalz zunächst das Pyridin, es entsteht vorübergehend das wasserfreie blaue Salz, das der weiteren Einwirkung des Wassers ausgesetzt, sich mit roter Farbe löst.)

Wird das Rhodansalz in der Kälte mit Wasser übergossen, rasch filtriert, und die filtrierte Lösung mit Ferrichlorid geprüft, so macht sich eine schwache Rhodanreaktion bemerklich.

Die Rhodanverbindung läſst sich aus absol. Alkohol umkrystallisieren, und wird dann in granatroten Krystallen erhalten.

0.4335 g Substanz gaben 0.1307 g $CoSO_4$.
0.3802 g „ „ 0.1182 g $CoSO_4$.
0.8618 g „ „ 0.2677 g $CoSO_4$.
0.1053 g „ „ bei 18° und 750 mm Druck 16.0 ccm N.

	Gefunden:			Berechnet für
	I	II	III	$Co(CNS)_2.4 Pyr$:
Co	11.48	11.84	11.82	12.01 %
N	—	—	17.31	17.11 „

An der Luft verändert sich das Rhodansalz nicht. Eine Probe wurde 8 Tage neben frei verdunstendem Wasser unter einem Becherglase aufbewahrt; auch äuſserlich war an der Substanz keine Ver-

[1] Meitzendorff, *Pogg. Ann.* **56**, 63 u. s. w. beschrieb ein Hydrat $2 Co(CNS)_2 + H_2O$ und eine Ammoniakverbindung $Co(CNS)_2.NH_3$.

änderung bemerkbar. Nach 8 Tagen wurde das gut abgeprefste Salz analysiert:

0.3226 g Substanz gaben 0.0978 g $CoSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CNS)_2.4\,Pyr$:
Co 11.63	12.01 %

Ein Pyridinverlust hat hierbei sicher nicht stattgehabt (wie das auch die unten folgende Stickstoffbestimmung darthut). Der etwas zu niedere Kobaltwert dürfte von, der, dem zur Analyse verwendeten Produkte noch anhaftenden Feuchtigkeit herrühren.

0.1239 g Substanz gaben bei 22° und 756 mm Druck 18.6 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Co(CNS)_2.4\,Pyr$:[1]
N 16.91	17.11 %

Nickelacetatpyridin,
$Ni(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$.

Festes, gepulvertes essigsaures Nickel wird mit überschüssigem Pyridin gekocht und die smaragdgrüne Lösung erkalten gelassen. Der sich bald abscheidende Körper wird filtriert, mit Äther gewaschen und in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt. Er stellt hellblaue (zart grünstichige) Krystalle vor. Beim Erhitzen färbt er sich von 140° ab grün und schmilzt zwischen 145—147° zu einer hellgrünen Flüssigkeit.

0.4551 g Substanz gaben 0.2084 g $NiSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $Ni(C_2H_3O_2)_2.2\,Pyr$:
Ni 17.13	17.28 %

Monochloressigsaures Nickelpyridin,
$Ni(CH_2Cl.CO)_2.6\,Pyr$ (?).

Monochloressigsaures Nickel wurde analog wie das entsprechende Kobaltsalz gewonnen. Selbst nach monatelangem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum besafs es noch sirupartige Konsistenz.

Der Sirup wurde mit überschüssigem Pyridin zum Sieden erhitzt und rasch filtriert. Beim Erkalten krystallisierte ein blaugrüner Körper heraus, der abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen, abgeprefst und dann über konzentrierter H_2SO_4 getrocknet wurde.

Das blaugrüne Krystallprodukt riecht scharf nach Pyridin.

---

[1] Diese Verbindung korrespondiert mit dem von Meitzendorff erhaltenen $Ni(CNS)_2.4\,NH_3$.

Erkalten mit 50 %igem Alkohol wiederholt ausgekocht wurde. Von einem blafsgelben Rückstande wurde filtriert. Aus der alkoholischen Lösung fiel ein gelblicher Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser in gelben verfilzten Nadeln erhalten wurde. Beim Kochen mit Wasser machte sich ein Pyridingeruch bemerklich.

0.5012 g Substanz gaben 0.3082 g HgS.
{ 0.2883 g „ „ bei 19° und 735 mm Druck 10.1 ccm N.
{ 0.2594 g „ „ „ 18° „ 744 „ „ 8.8 „ N.

Gefunden:	I	II
Hg	52.97	—
N	3.88	3.83 %

Das Reaktionsprodukt kann die Zusammensetzung:

$$2\left[C_5H_5N\begin{matrix}\diagup CH_2.CO\\ \diagdown O\text{———}|\end{matrix}\right]\cdot HgCl_2.HgO$$

haben.

Man könnte annehmen, dafs zuerst das Quecksilbersalz des Pyridinbetaïnchlorhydrats entsteht:

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ C_5H_5.NCH_2COO\diagdown \\ C_5H_5.NCH_2COO\diagup \\ | \\ Cl \end{matrix}Hg,$$

und dafs dieses beim Kochen mit Wasser eine teilweise Zersetzung erfährt, und zwar in dem Sinne der von VON GERICHTEN[1] beim Pyridinbetaïnchlorhydrat selbst konstatierten, nämlich:

$$2\begin{matrix} Cl \\ | \\ C_5H_5.N-CH_2.COO\diagdown \\ C_5H_5.N-CH_2.COO\diagup \\ | \\ Cl \end{matrix}Hg + O\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ | \\ C_5H_5.N-CH_2.COO\diagdown \\ C_5H_5.N-CH_2.COO\diagup \\ | \\ Cl \end{matrix}Hg.HgO$$

$$+ 2CO_2 + 2CH_3Cl + 2C_5H_5N.$$

(Auf die Pyridinentwickelung wurde ja hingewiesen.)

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 1251.

Hydrate	Pyridinverbindungen	Ammoniak-verbindungen
$Co(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$ [Rammelsberg]	$Co(C_2H_3O_2)_2.2Pyr$ *	—
$Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2H_2O$ * bei 100° getrocknet [Stallo?]	$Co(CH_2Cl.CO_2)_2.4Pyr$ * $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.2^1/_2Pyr.1^1/_2H_2O$ *	—
$Co(CHCl_2.CO_2)_2.3H_2O$ [H. Ley]	$Co(CHCl_2.CO_2)_2.5Pyr$ *(?)	—
$Co(CCl_3.CO_2)_2.4H_2O$ *	$Co(CCl_3.CO_2)_2.4Pyr$	—
$2[Co(CNS)_2].H_2O$ [Meitzendorff]	$Co(CNS)_2.4Pyr$ *	$Co(CNS)_2.NH_3$ [Meitzendorff] { $Ni(CNS)_2.4NH_3$ { [Meitzendorff]
$Ni(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$ [Rammelsberg]	$Ni(C_2H_3O_2)_2.2Pyr$ *	—
$Ni(CH_2Cl.CO_2)_2$ * [Stallo?] Sirup	$Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.6Pyr$ *(?) $Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.4Pyr$ * $Ni(CH_2Cl.CO_2)_2.1Pyr$ *	—
$Ni(CCl_3.CO_2)_2.4H_2O$ [Clermont, Stallo]	$Ni(CCl_3.CO_2)_2.4Pyr$ * $Ni(CCl_3.CO_2)_2.1Pyr$ *	—
$Fe(C_3H_5O_3)_2.3H_2O$	$Fe(C_3H_5O_3)_2.2Pyr$ *	—
$Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$ [Franchimont, Dibbits, Berthelot, H. Ley]	$Zn(C_2H_3O_2)_2.4Pyr$ *(?) $Zn(C_2H_3O_2)_2.2Pyr$ * $Zn(C_2H_3O_2)_2.1Pyr$ *	$Zn(C_2H_3O_2)_2.NH_3.H_2O$ [Lutschak]
$Zn(C_3H_5O_3)_2.3H_2O$ [Schabus] $Zn(C_3H_5O_3)_2.1H_2O$ [Klimenko]	$Zn(C_3H_5O_3)_2.2Pyr$ *	$Zn(C_3H_5O_3)_2.2NH_3$ [Lutschak] $Zn(C_3H_5O_3)_2.3NH_3$ [Lutschak]
$Cd(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$ [Hauer]	$Cd(C_2H_3O_2)_2.3Pyr$ *	—
$Cd(CH_2Cl.CO_2)_2$ * Sirup	$Cd(CH_2Cl.CO_2)_2.3Pyr$ *	—
$Cd(CCl_3.CO_2)_2$ * Sirup	Keine einheitliche Verbindung	—
$Hg(CH_2Cl.CO_2)_2$	$Hg(CH_2Cl.CO_2)_2.2Pyr$ * { $Hg(CH_2Cl.CO_2)_2.3Pyr$ * $2[C_7H_7NO_2.HCl$ $+C_7H_7NO_2H_2O]$ *(?) } $2\left[C_5H_5N\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CO\\ \quad\quad\;\; O\end{array}\right. .\begin{array}{l}HgCl_2.\\ HgO\end{array}\right]$ *(?)	

Die mit * bezeichneten Verbindungen wurden von mir dargestellt.

Die Konstitution obigen Salzes soll im Zusammenhange mit den entsprechenden Verbindungen, welche mit Di- und Trichloressigsäure zu erzielen sind, eingehender untersucht werden.

Wie auch hier gleich bemerkt sei, dafs die bisher noch nicht dargestellten Betaïne der Di- und Trichloressigsäure selbst erhalten wurden, die an anderer Stelle demnächst beschrieben werden sollen.

Die auf Seite 317 beigefügte kleine Tabelle dürfte die Übersicht über die Hydrate, Pyridin- und Ammoniakverbindungen etwas erleichtern.

Würzburg, Laboratorium der kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1902.

Über wässerige Ammoniaklösungen.

Von

C. Frenzel.

Mit 1 Figur im Text.

I.

Die Frage nach der Natur wässeriger Ammoniaklösungen ist in den letzten Jahren öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen, mit dem Bestreben, durch Anwendung chemisch-physikalischer Methoden eine Entscheidung darüber zu treffen, ob das Ammoniak sich mit dem Lösungsmittel nahezu vollständig unter Bildung einer sehr schwachen Base vereinigt oder aber zum allergröfsten Teil im Wasser als solches gelöst ist und nur in geringfügigem Mafse das dann als starke Base anzusehende Ammoniumhydroxyd bildet.

Der in Rede stehenden Frage kann eine gewisse Bedeutung nicht abgesprochen werden — schon vom Standpunkt der Ammoniumtheorie aus, welche wohl in erster Linie die Anregung zu den einschlägigen Untersuchungen gegeben hat. Das Ammonium verhält sich in den Salzen, die es mit starken Säuren bildet, in jeder Beziehung als vollkommenes Analogon der Alkalimetalle, während die Salze schwacher Säuren deutlich hydrolytische Spaltung zeigen und wässerige NH_3-Lösungen nur sehr schwach basische Eigenschaften verraten — ein eigentümliches Verhalten, welches sich nur durch die zweite der früher genannten Annahmen erklären läfst. Aber weiter hat die Entscheidung der Frage auch natürlich erhebliche Wichtigkeit für die Chemie des Stickstoffs, beziehungsweise für den Übergang des dreiwertigen Elementes in das fünfwertige und das Verhalten ungesättigter Verbindungen überhaupt, ein Thema, das in letzter Zeit das Interesse in hervorragendem Mafse in Anspruch genommen hat.

So grofs nun auch die Zahl der chemisch-physikalischen Methoden ist, die uns erlauben, die Natur von Lösungen zu studieren, so führen dieselben in unserem Falle doch zu keiner Entscheidung und zwar aus folgendem Grund. Bei Anwendung dieser Methoden verfährt man in weitaus den meisten Fällen in der Weise, dafs man unter Variierung der Versuchsbedingungen aus beobachteten Werten eine Gröfse berechnet, deren Konstantsein die Richtigkeit einer gemachten Annahme beweist. Nun giebt das Massenwirkungsgesetz auf wässerige Ammoniaklösungen angewendet folgendes:

$$[NH_3][H_2O] = k'[NH_4OH] \quad \text{bezw.} \quad [NH_3] = k[NH_4OH],$$

wenn man berücksichtigt, dafs die aktive Masse des Wassers — für verdünnte Lösungen wenigstens, welche wohl allein in Betracht gezogen werden können — selbst eine Konstante ist. Das heifst aber weiter, dafs eine Entscheidung in dem angestrebten Sinn nicht zu erzielen ist, weil jede Gröfse, die mit Bezug auf NH_3 konstant ist, es auch mit Bezug auf NH_4OH bleibt, so zwar, dafs man sich genötigt sieht, von dem gewöhnlichen Weg abzusehen und sekundäre Beeinflussungen aufzunehmen.

So führt z. B. die Messung der Leitfähigkeit zu einer konstanten Gröfse des Dissoziationskonstante $C = \frac{[NH_4][OH]}{[NH_4OH]}$, welche sich nach den Beobachtungen von Bredig unter Voraussetzung, dafs alles Ammoniak in Form des Hydroxyds gelöst ist, zu 0.0023 berechnet.[1] Ist die gemachte Annahme nicht richtig und trifft sie nur für einen Bruchteil des Ammoniaks zu, so gelangt man wieder zu einem konstanten Wert; denn ist für diesen Fall die „wirkliche Dissoziationskonstante“ $c = \frac{[NH_4][OH]}{[NH_4OH']}$, so gilt weiter:

$$[NH_4OH] = [NH_4OH'] + [NH_3] = [NH_4OH'] + k[NH_4OH']$$
$$= [NH_4OH'][1 + k]$$

und zwischen C und c besteht die Beziehung: $C(1 + k) = c$: die beiden Konstanten sind einander proportional, aus dem Konstantsein von C oder c kann nicht auf die Richtigkeit der Annahme geschlossen werden, unter welchen die Gröfsen berechnet sind.

Wohl aber lassen sich aus der Leitfähigkeit Schlüsse ziehen, wenn man andere Versuchsbedingungen wählt. So konnte ich

[1] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 194.

zeigen,[1] dafs die Leitfähigkeit reinen kondensierten Ammoniaks zwar durch die ersten Spuren von Wasser sehr stark ansteigt, ein weiterer Wasserzusatz die Gröfse aber verhältnismäfsig sehr wenig beeinflufst, woraus folgt, dafs die Vereinigung von NH_3 und H_2O zu Hydroxyd nur in sehr geringem Mafse erfolgt — ein Resultat, dafs sich mit gröfster Wahrscheinlichkeit auch auf wässerige Lösungen übertragen läfst. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für den speziellen Fall dürfte man wohl auch zum Ziele gelangen, wenn man die beiden Komponenten H_2O und NH_3 in irgend einem passenden Lösungsmittel (Äther?) in wechselnden Verhältnissen löst und die Leitfähigkeit mifst.

Ein ähnliches Resultat ergiebt die Anwendung des Verteilungssatzes von Nernst; auch hier gelangt man zu einem konstanten Wert, unabhängig davon, wieviel Ammoniak sich mit Wasser unter Bildung des Hydroxyds vereinigt. Wohl aber läfst sich voraussehen, dafs das Teilungsverhältnis zwischen 2 Phasen geändert wird, wenn man der wässerigen Stoffe zusetzt, welche die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds zurückdrängen, also $NH_4^{\cdot}$ oder OH'-Bildner, Ammonsalze oder starke Basen. Diesen Weg haben Hantzsch und Sebaldt[2] betreten, ohne indes zu einem einheitlichen Resultat zu gelangen. Es zeigte sich, dafs durch Zusatz von Natriumhydroxyd zur wässerigen Phase der Verteilungskoëffizient sich in dem erwarteten Sinne ändert, ein Zusatz von Ammonsalzen (Chlorid) aber keine Verschiebung des Wertes der Konstanten hervorbringt. Auf Grund weiterer Versuche, die die Verfasser mit einer Reihe von Aminbasen anstellten, gelangen sie zu dem Resultat, dafs bei diesen sowohl wie beim Ammoniak in wässeriger Lösung Hydrate — wohl zu unterscheiden von den entsprechenden Hydroxylverbindungen des fünfwertigen Stickstoffs — anzunehmen sind und stützen diese Annahme durch Beobachtungen, welche eine sonst nicht gekannte, starke Abhängigkeit des Verteilungskoëffizienten zwischen Wasser und Benzol von der Temperatur ergeben hatten.

Einen anderen Weg schlug Goldschmidt[3] zur Klärung der Frage ein. Löst man in wässerigem Ammoniak irgend einen indifferenten Stoff (es wurde Harnstoff gewählt), so mufs wegen der dadurch bewirkten Verminderung der aktiven Masse des Lösungsmittels eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes eintreten

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 477.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 258.
[3] *Z. anorg. Chem.* 28, 97.

und in einer Änderung des Dampfdruckes und der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommen. Diese beiden Gröfsen sind der Messung direkt zugänglich und aus ihnen läfst sich nach der Ableitung des genannten Autors unter gewissen Voraussetzungen die Hydratationskonstante des Ammoniaks berechnen. Goldschmidt erhält thatsächlich sehr schön konstante Werte, die jedoch sonderbarerweise negatives Vorzeichen haben und daher chemisch völlig sinnlos sind. Die Ursache für dieses merkwürdige Ergebnis hat sich nicht mit Sicherheit ermitteln lassen, dürfte aber vielleicht darin zu suchen sein, dafs die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser durch Zusätze sehr stark beeinflufst wird. Auch ein genaues Studium der Leitfähigkeit wässeriger Ammoniaklösungen mit und ohne Zusätzen lieferte kein einwandfreies Ergebnis.

Aufser den Methoden, die in den eben besprochenen Arbeiten zur Anwendung kamen, liefsen sich natürlich noch eine Reihe anderer namhaft machen, um zum Ziele zu gelangen; leider aber ist vorauszusehen, dafs man immer auf Schwierigkeiten, wie die früher erwähnten stofsen wird, auf Begleiterscheinungen, deren Einflufs auf die Versuchsergebnisse entweder gar nicht oder nur annähernd geschätzt werden kann.

II.

Es möge nun im folgenden versucht werden, die Frage nach der Natur wässeriger Ammoniaklösungen auf Grund bekannter Erscheinungen und einer Reihe einfacher Experimente zu beantworten:

1. Es wurde schon des öfteren auf das Verhältnis des Ammoniaks zu den substituierten Aminen hingewiesen. Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin haben der Reihe nach folgende Dissoziationskonstanten: 0.0023; 0.056; 0.074; 0.0074; für das Tetramethylammoniumhydroxyd, eine der stärksten Basen und vollkommenes Analogon der Alkalien, kann diese Gröfse aus bekannten Gründen nicht bestimmt werden. Das aufserordentlich starke Anwachsen der Dissoziationskonstante des Trimethylamins durch Einführung einer vierten Methylgruppe kann unmöglich dem Einflufs dieser letzteren zugeschrieben werden, wie sich ja unmittelbar daraus ergiebt, dafs der Übergang von Di- zu Trimethylamin sogar von einer Abnahme dieser Gröfse begleitet ist. Vielmehr ist dasselbe lediglich darauf zurückzuführen, dafs das quaternäre Ammoniumhydrat nicht wie die anderen Aminbasen Wasser abspalten kann. Bei letzteren wird man daher voraussetzen können, dafs sie in wässeriger Lösung die ent-

sprechende Ammoniumverbindung nur in sehr untergeordnetem Maſse bilden, zum gröſsten Teil intramolekular gespalten sind, und das gleiche wird man natürlich für das Ammoniak anzunehmen haben.

2. ist eine Vereinigung in beträchtlichem Umfang schon aus dem Grund nicht zu erwarten, weil das Bestreben des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen überzugehen ganz allgemein ein sehr geringes genannt werden kann, Beweis dessen die auſserordentlich groſse Anzahl organischer Verbindungen, die sich vom dreiwertigen Stickstoff ableiten, im Gegensatz zu der geringen Menge derjenigen, in welchen das fünfwertige Element anzunehmen ist. Für eine Bevorzugung des dreiwertigen Zustandes spricht ja auch die Dissoziation der Ammonsalze selbst starker Säuren im Gasraume nach dem Schema: $NH_4X = NH_3 + HX$.

3. wird der Übergang in den fünfwertigen Zustand noch dadurch erschwert, daſs Hydroxyl ein sehr schlechter Ionenbildner ist, eine geringe Neigung besitzt, in den Ionenzustand überzugehen (dafür sprechen die groſse Anzahl schwacher Basen, wie für die gleiche Eigenschaft des Wasserstoffs die schwachen Säuren). Es läſst sich daher erwarten, daſs die Anlagerung von Wasser an Ammoniak unter Bildung eines Elektrolyten nur schwer und in geringem Maſse vor sich geht.

4. Auch thermochemische Daten bieten allerhand Anhaltspunkte; so giebt THOMSON[1] an, daſs er durch seine Untersuchungen zu der Annahme unverbundenen Ammoniaks in wässeriger Lösung geführt wurde, und TOMMASI[2] gelangt zu demselben Schluſs, indem er nach dem „Getetz der thermischen Konstanten“ die Bildungswärme der Hydroxyde von Alkali-Erdalkalimetallen und Ammoniumhydroxyd berechnet und mit den durch den Versuch gegebenen Daten vergleicht, wobei sich, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich, mit Ausnahme des Ammoniaks durchweg ausgezeichnete Übereinstimmung ergiebt:

Hydroxyde von:	Berechnet:	Gefunden:
Na	77.7	77.6
Si	83.4	83.3
Th	20.0	20.0
Ca	150.6	150.1
Sr	158.6	158.2
NH_3	54.2	21

[1] Thermochemische Untersuchungen.

[2] *Compt. rend.* **98**, 812.

Über die Art der Berechnung und die benützten Zahlen führt der Autor nichts Näheres an.

Nach THOMSON beträgt die Lösungswärme von Ammoniakgas in Wasser 84 Kalorien (= 8400 Grammkalorien); zieht man hiervon die Kondensationswärme im Betrag von rund 50 Kalorien ab, so verbleiben für den reinen Lösungsvorgang 34 Kalorien. Dieser Wert ist wohl zu hoch, um übersehen zu werden, andererseits erscheint er aber für eine vollständige Vereinigung von NH_3 und H_2O zu Ammoniumhydroxyd recht klein, wenn man ähnliche Vorgänge, z. B.:

$$k + aq = kOH aq \dotplus H + 481 \text{ K.},$$

damit vergleicht, wobei noch zu berücksichtigen bleibt, dafs bei dem genannten Beispiel Wasserstoff als solcher entweicht, während derselbe im Falle des Ammoniaks gebunden wird:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'; \; NH_3 + H^{\cdot} = NH^{\cdot}_4; \; NH^{\cdot}_4 + OH' = NH_4OH;$$

gerade aber dieser Vorgang müfste aller Wahrscheinlichkeit nach mit einer grofsen positiven Wärmetönung verbunden sein.

BERTHELLOT zeigt, dafs die Wärmetönung von 34 Kalorien für die Lösung von Ammoniak in Wasser von der Verdünnung ziemlich stark abhängig ist und berechnet aus seinen Beobachtungen eine empirische Formel:

$$L = \frac{12.7}{n} \text{ K},$$ [1]

worin L diejenige Wärmemenge bedeutet, welche sich beim Zusammenbringen von NH_3 n H_2O mit viel Wasser entwickelt. Man findet also hier ein Verhalten wieder, welches auch die anderen Hydroxyde zeigen. Nimmt man vollständige Vereinigung unter Bildung von Hydroxyd an, so läfst sich diese Wärmetönung entweder durch Bildung von Hydraten, wie sie für Alkalien nachgewiesen wurden, oder durch fortschreitende elektrolytische Dissoziation erklären. Die erste dieser beiden Annahmen ist jedoch sehr wenig wahrscheinlich; die zweite dagegen unzulässig, da die Dissoziationswärme des Ammoniumhydroxyds, unter Voraussetzung, dafs es sich bildet, negativ ist. Der Neutralisationsvorgang verläuft nach dem Schema:

$$NH_4OH + H^{\cdot} = NH^{\cdot}_4 + H_2O$$

[1] Diese sowie die früheren thermochemischen Daten sind der bekannten Zusammenstellung von OSTWALD entnommen.

und giebt eine positive Wärmetönung im Betrag von 124 Kalorien; da nun $H^{\cdot} + OH' = H_2O + 136$ k ist, so folgt

$$NH_4^{\cdot} + OH' = NH_4OH + 12K.$$

Dagegen steht das thermochemische Verhalten im besten Einklang mit der Annahme unverbundenen Ammoniaks bezw. der von HANTZSCH und SEBALDT postulierten Annahme von Hydraten des NH_3. Die Theorie verlangt entsprechend der Gleichung $[NH_3] = k.[NH_4OH]$, dafs die Menge des Hydroxyds unabhängig von der Verdünnung immer dem NH_3 proportinal ist; jedoch ist dabei die Voraussetzung gemacht, dafs die aktive Masse des Wassers konstant ist, was für sehr konzentrierte Lösungen offenbar nicht zutrifft. Dementsprechend ist man genötigt anzunehmen, dafs beim Übergang von konzentrierten zu verdünnten Ammoniaklösungen wegen der damit verbundenen Steigerung der aktiven Masse des Wassers auch noch eine weitere Bildung von NH_4OH eintritt, welche die von BERTHELLOT beobachtete Wärmetönung an und für sich wohl zu erklären im stande ist und auch mit Gröfse und Form des aufgestellten Ausdruckes im Einklang steht.

Wenn also die thermochemischen Daten, wie man sieht, manche Andeutung liefern, so lassen sie doch eine Entscheidung der Frage nicht zu.

5. Besonders eindringlich spricht gegen die Annahme einer vollständigen oder weitgehenden Vereinigung — wie bereits früher erwähnt — die vollständige Analogie der Ammonsalze mit den entsprechenden Alkalisalzen starker Säuren. Wäre das Ammoniumhydroxyd wirklich eine so schwache Base, so müfste das auch in einer hydrolytischen Spaltung seiner Salze und selbst derjenigen mit starken Säuren zum Ausdruck kommen. Nun sind wir in der Lage, die hydrolytische Dissoziation eines Salzes aus starker Base und schwacher Säure oder umgekehrt zu berechnen, wenn uns die Dissoziationskonstante des schwachen Elektrolyten bekannt ist: Nach NERNST[1] gelten für ein derartiges Salz — es sei der Einfachheit wegen gleich an ein bestimmtes Beispiel, das Natriumacetat angeknüpft — folgende Gleichungen:

1. $[Na^{\cdot}][CH_3COO'] = k_1 [CH_3COONa]$
2. $[H^{\cdot}][OH'] = k_2$
3. $[H^{\cdot}][CH_3COO'] = k_3 [CH_3COOH]$

[1] Theoretische Chemie.

4. $[Na^{\cdot}][OH'] \qquad = k_4 [NaOH]$
5. $[NaOH][CH_3COOH] = k_5 [NaCOOCH_3]$

$$\frac{3 \times 4}{1 \times 2} \text{ ergiebt: } 1 = \frac{k_3 k_4}{k_1 k_2} \frac{[CH_3COOH][NaOH]}{[CH_3COONa]} = \frac{k_3 k_4}{k_1 k_2} k_5$$

$$k_5 = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4};$$

für unseren speziellen Fall könnten wir also k_5 berechnen, wenn wir k_1 und k_4 kennten, da ja k_2 und k_3 bekannt sind. Nun läfst sich wohl mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit die Annahme machen, dafs k_1 und k_4 nahe gleich sind und man gelangt somit zur Beziehung

$$k_5 = \frac{k_2}{k_3} = \frac{\text{Diss. Konst. d. Wassers}}{\text{Diss. Konst. d. Essigsäure}} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{0.18 \times 20^{-4}} = 6.6 \times 10^{-10}$$

Mit Hilfe dieser Gröfse läfst sich dann leicht der Prozentsatz der Hydrolyse für verdünnte Lösungen von Natriumacetat berechnen und man findet, dafs z. B. eine $^1/_{10}$ norm. Lösung zu 0.008 % gespalten ist[1] in vollkommener Übereinstimmung mit dem von Shields durch Verseifungsgeschwindigkeit direkt gemessenem Werte.

In ganz gleicher Weise liefse sich die Konstante der hydrolytischen Dissoziation des Chlorammoniums berechnen, wenn man dem Ammoniumhydroxyd sehr schwach basische Eigenschaften zuschreibt. Die Dissoziationskonstante desselben beträgt unter Voraussetzung vollständiger Vereinigung von NH_3 und H_2O nach Bredig 0.23×10^{-4}, ist also von der entsprechenden Gröfse für Essigsäure nur um Weniges verschieden, woraus sich ergiebt, dafs der Grad der hydrolytischen Dissoziation gleich konzentrierter Lösungen von NH_4Cl und Natriumacetat nahezu derselbe sein müfste, was ja durch die Erfahrung auch nicht im entferntesten bestätigt wird. Wenn nun auch die Art der Berechnung mit manchen Unsicherheiten behaftet ist, so sind die beiden Fälle doch in allen Stücken so weit ähnlich, dafs etwaige Fehler sie in gleicher Weise treffen, also ohne weiteres geschlossen werden kann, dafs die Dissoziationskonstante des Ammoniumhydroxyds jedenfalls um sehr viel gröfser ist als diejenige der Essigsäure und daher auch die Bildung der Base in wässeriger Lösung nur zum Teil vor sich geht.

---

[1] Siehe auch van't Hoff, Vorlesungen I, S. 128.

Gleichwohl machen die Ammonsalze schwacher Säuren den Eindruck sehr starker hydrolitischer Dissoziation, ein Umstand, der bei Vergleichung mit den entsprechenden Alkalisalzen doch wieder die Annahme näher bringt, dafs das Ammoniumhydroxyd eine bei weitem schwächere Basis ist, als die Alkalien. Und dazu kommt noch die Thatsache, dafs ja Ammoniak weder selbst mit schwachen Indikatorsäuren wie Phenolphtaleïn titriert werden kann noch auch Ammonsalze bei der Titration zugegen sein dürfen. Von den Möglichkeiten, welche zur Erklärung des unscharfen Farbenüberganges herangezogen werden können, nimmt man gewöhnlich mit Ostwald (Grundlagen der analytischen Chemie) an, dafs das Ammonsalz des Phenolphtaleïns (wegen Zusammentreffens sehr schwacher Base und Säure) so gut wie vollständig hydrolitisch zerfallen ist und der Farbenumschlag ganz allmählich in demselben Mafse erfolgt, als die hydrolytische Dissoziation durch einen Überschufs von Ammoniak zurückgedrängt wird. Dann erst setzt die elektrolytische Dissoziation mit hinreichender Stärke ein, um die rote Farbe der Phenolphtaleïnanionen sehen zu lassen.

Die Verhältnisse dürften jedoch ganz anders liegen und das eigentümliche Verhalten des Ammoniaks in der aus dem folgenden sich ergebenden Art und Weise zu erklären sein.

6. Das Ammoniak besitzt ganz ohne Zweifel eine Eigenleitfähigkeit, die der Gröfsenordnung nach derjenigen des reinen Wassers sehr nahe steht und auf das Vorhandensein einer Dissoziation unter Bildung von Ionen $H^{\cdot}$ und NH'_2 zurückzuführen ist. Das Vorhandensein derselben konnte einerseits durch Aufnahme von Zersetzungskurven von mir (l. c.) auf das Bestimmteste konstatiert werden und ist für wässerige Lösungen später ganz unabhängig von Knorr[1] postuliert worden mit Rücksicht darauf, dafs die Vereinigung von Äthylenoxyd mit Ammoniak nur in wässeriger Lösung und dann sehr glatt vor sich geht, woraus auf das Vorhandensein einer Dissoziation in dem angegebenen Sinn und eine Umsetzung nach folgender Gleichung geschlossen wurde:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} NH^{\cdot} \\ H' \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}.$$

Auch die Bildung der verschiedenen Merkuro- und Merkuriammoniumverbindungen spricht für die angeführte Art der Dissoziation.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** I (1899), 781.

So entsteht z. B. durch Vereinigung von trockenem Ammoniakgas und Kalomel das Merkuroammoniumchlorid $(NH_3)_2Hg_2Cl_2$; in wässeriger Lösung dagegen verläuft die Reaktion zwischen diesen Körpern ganz anders und zwar unter Entstehung von Dimerkurammoniumchlorid nach folgender Bruttogleichung:

$2HgCl + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl$; was sich im Sinne des früher Gesagten durch die einfache Beziehung $NH'_2 + 2Hg^{\cdot} = NH^{\cdot}_2.Hg_2$ und deren Ergänzung $NH_3 + H^{\cdot} = NH^{\cdot}_4$ ausdrücken liefse.

Durch Fällen von Sublimatlösung mit Ammoniak erhält man ein Merkuriammoniumchlorid:

$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$ und auch diese Gleichung läfst sich unter Berücksichtigung der elektrolytischen Spaltung des Ammoniaks umformen:

$$NH'_2 + Hg^{\cdot\cdot} = NH^{\cdot}_2Hg \text{ und } NH_3 + H^{\cdot} = NH^{\cdot}_4.$$

Dagegen bildet sich Merkuridiammoniumchlorid $(NH_3)_2HgCl_2$ entweder durch Fällen einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Salmiak und Weinstein oder durch Einfliefsenlassen einer Sublimatlösung in eine kochende wässerige Mischung von Salmiak und Ammoniak;[1] in beiden Fällen handelt es sich um Versuchsbedingungen, unter welchen, wie wir später zeigen, die Konzentration der NH'_2-Ionen ganz ungeheuer klein sein mufs.

Es lag natürlich nahe, das Vorhandensein von NH'_2-Ionen in wässeriger Lösung durch Aufnahme von Zersetzungskurven direkt zu bestätigen. Die bezüglichen Versuche führten jedoch zu keinem Ergebnis, woraus aber noch nicht auf das Fehlen dieser Ionengattung in wässerigen Ammoniaklösungen gefolgert werden darf. Es wurden recht verschiedene Lösungen der Untersuchung in dem Bestreben unterworfen, einen Knickpunkt immer wieder aufzufinden, so reines Ammoniak, Gemenge von Ammoniak und Kaliumsulfat, Kalilauge u. s. w. Was die Art und Weise der Aufnahme der Zersetzungskurven anlangt, so bestand sie darin, die Spannung an der Anode (Platinspitze) der Zelle entweder gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung oder gegen eine Dezinormalelektrode zu messen. Die sonstige Ausführung der Messungen, Behandlung der Elektroden, Reinigung des verwendeten Wasserstoffs u. s. w. waren die üblichen, bedürfen daher keiner weiteren Besprechung.

---

[1] Diese und die früheren Angaben sind dem Lehrbuch der anorganischen Chemie von Roscoe und Classen, 3. Aufl., S. 260 ff. entnommen.

Es seien einige Versuchsreihen angeführt, bei welchem reines 2 norm. Ammoniak Verwendung fand und die Spannung an der Anode gegen eine Dezinormalelektrode gemessen wurde. In der folgenden Tabelle sind diese Werte unter *s*, die Galvanometerausschläge in willkürlichen Einheiten unter *i* angegeben.

Tabelle 1.

Anodenkurven für 2 norm. Ammoniak; Dezinormalelektrode (−0.616) = 0.

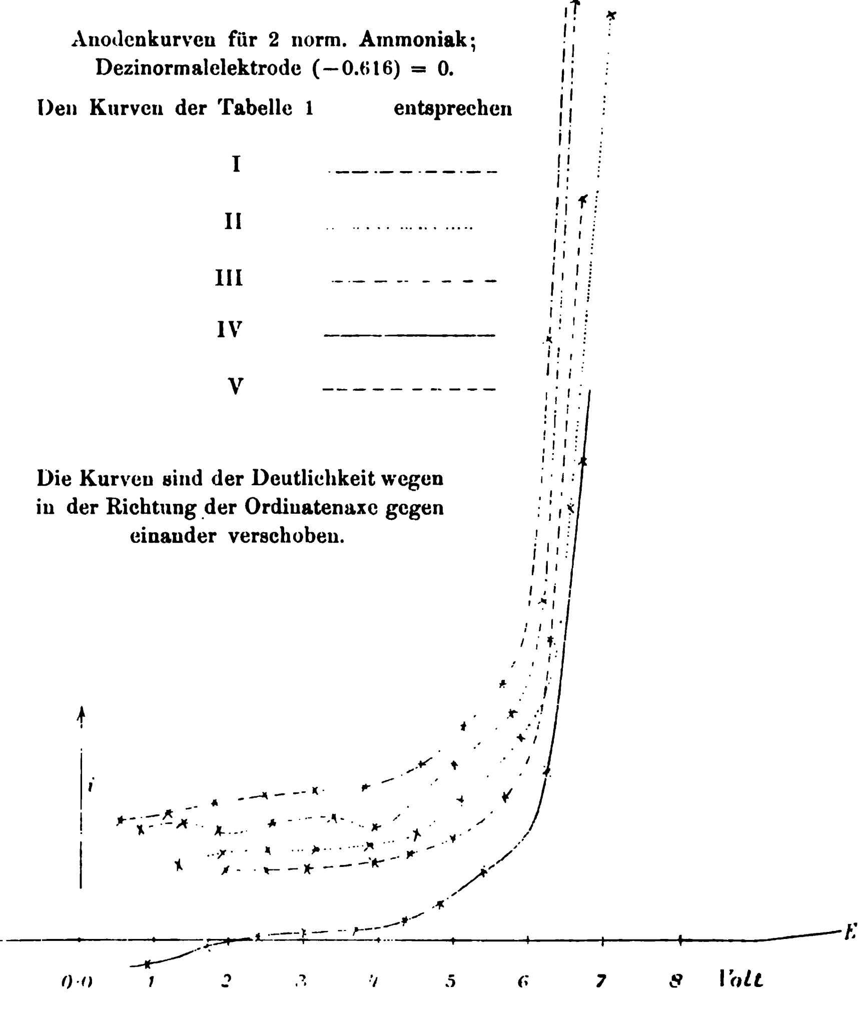
I		II		III		IV		V	
s	*i*	*s*	*i*	*s*	*i*	*s*	*i*	*s*	*i*
0.05	6.5	0.05	4.5	0.07	6.0	0.03	−2.5	0.17	2.5
0.10	7.5	0.11	9.5	0.13	6.0	0.08	−2.5	0.23	2
0.17	9.0	0.17	10.5	0.17	5.0	0.16	−0.7	0.29	2.2
0.23	9.5	0.24	11	0.255	6.5	0.23	±0.0	0.37	3
0.30	10	0.30	11	0.33	7	0.29	0.5	0.42	4.5
0.365	11.5	0.37	12.5	0.38	5	0.36	1.5	0.485	7.0
0.435	14.5	0.435	15	0.49	14	0.42	3.0	0.55	13
0.495	19	0.495	19.5	0.55	19	0.48	6.0	0.61	32
0.555	24.5	0.56	27	0.61	35	0.54	11.0	0.66	129
0.615	70.5	0.62	57.5	0.66	114	0.61	23.0		
0.67	166	0.675	170			0.665	63.0		

Wie aus dieser Tabelle, besser noch aus der in der folgenden Tafel gegebenen graphischen Darstellung zu ersehen, findet man zunächst bei 0.61 Volt gegen die Dezinormalelektrode einen starken Zersetzungspunkt, welcher offenbar den Hydroxylionen zukommt. Das Entladungspotential derselben berechnet sich für die untersuchte Lösung in folgender Weise: aus norm. saurer Lösung gehen die Hydroxylionen heraus bei einer Spannung von −1.67 Volt gegen eine Normalwasserstoffelektrode, daher bei −1.95 Volt absoluter Zählung; aus norm. alkalischer Lösung bei $-1.95 + 0.81 (= 14 \times 0.058) = -1.14$. Nun ist 2 norm. Ammoniak, wie sich nach den Daten von Kohlrausch[1] berechnet, in bezug auf Hydroxylionen 0.004 norm., daher liegt der Zersetzungspunkt um $0.058 \lg 0.004 = 0.14$ tiefer bei −1.28 und gegen die Dezinormalelektrode $(-0.62) = 0$ bei −0.66. Es ergiebt sich also die kleine Differenz von etwa 0.05 des gefundenen gegen den berechneten Wert, wobei zu bemerken ist, daſs die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette $^1/_{10}$ norm.

[1] Leitvermögen der Elektrolyte, S. 160 und 200.

KCl | $^2/_1$ norm. NH_3 nicht berücksichtigt ist, was diese Differenz sehr wohl zu erklären im stande ist.

Weiter findet man bei allen Kurven eine schwache Erhöhung der Stromstärke bei 0.41—0.42. Es lag nahe, anzunehmen, dafs



dieselbe der Entladung der gesuchten NH'_2-Ionen zuzuschreiben ist. Thatsächlich konnte dieser Punkt nicht nur bei reinem Ammoniak sondern auch in den verschiedenen, anderen untersuchten ammoniakalischen Lösungen mehr oder weniger deutlich nachgewiesen werden; gleichwohl stellte sich heraus, dafs derselbe nicht das Ent-

ladungspotential der NH'_2-Ionen darstellt, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

Untersucht man die Lösungen über den Zersetzungspunkt der Hydroxylionen hinaus, so findet man — es sei der Kürze wegen von einer Wiedergabe der experimentellen Daten abgesehen — nur eine stetige Krümmung der Kurve im Sinne einer rascher als die polarisierende elektromotorische Kraft anwachsenden Stromstärke. In diesem Gebiete hoher anodischer Polarisation den NH'_2-Zersetzungspunkt zu suchen, war ja von vornherein sehr wenig aussichtsvoll, da sich kaum erwarten liefs, dafs bei der durch die Entladung der Hydroxylionen verursachten relativ grofsen Stromstärke ein in so kleinen Mengen vorhandenes Ion noch einen merkbaren Knick hervorzubringen im stande ist.

Das untersuchte Gebiet umfafst also die anodischen Spannungen von ca. 0.0 Volt (abwärts) gegen die Dezinormalelektrode daher vom absoluten Potential —0.6 zu tieferen (negativeren) Werten fortschreitend. Versucht man nun, die positiveren anodischen Polarisationen aufzusuchen, so zeigt sich, dafs die angewendete Methode der Zersetzungsspannungen versagt, indem man zu diesen Werten nur bei Anwendung von sehr kleinen polarisierenden elektromotorischen Kräften gelangt und nur dann, wenn man der Spitze eine ziemlich stark positive konstante Elektrode (Wasserstoffelektrode in derselben Lösung) gegenüberstellt. In diesem Falle aber fliefst der Strom so, dafs die Spitze nicht Anode, sondern Kathode ist. Es seien zwei solche Mefsreihen angeführt, bei welchen die Platinspitze mit einer Wasserstoffelektrode (I), und mit einer Sauerstoff-(Luft-)elektrode (II) — beide in derselben Lösung wie die Spitze — kombiniert war:

(S. Tabelle 2, S. 332.)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird die Spitze in dem einen und dem anderen Falle erst bei ungefähr —0.08 gegen die Dezinormalelektrode, oder —0.54 Volt absoluter Zählung in der Zelle zur Anode.

Wenn nun auch die direkte experimentelle Bestätigung nicht möglich ist, so läfst sich doch mit Hilfe der folgenden Überlegungen voraussehen, dafs das Entladungspotential der NH'_2-Ionen in dem nicht zugänglichen Gebiet gelegen sein mufs:

Das flüssige wasserfreie Ammoniak besitzt eine angenähert gleich grofse Leitfähigkeit wie reines Wasser. Macht man nun die

Tabelle 2.

Polarisationskurven für eine Lösung, welche mit Bezug auf Ammoniak und Kaliumsulfat ca. $^1/_1$ normal ist.

I			II		
Polarisier. elektromot. Kraft	Spannung d. Anode gegen d. Dezinormalelektrode	Galvanometerausschlag	Polarisier. elektromot. Kraft	Spannung d. Anode gegen d. Dezinormalelektrode	Galvanometerausschlag
0.33 Volt	−0.585 Volt	−188	0.07 Volt	−0.31 Volt	−96
0.40 „	−0.512 „	−157	0.13 „	−0.24 „	−41
0.47 „	−0.45 „	−123	0.20 „	−0.18 „	−13
0.53 „	−0.39 „	−112	0.27 „	−0.11 „	−1.5
0.60 „	−0.32 „	−78	0.33 „	−0.04 „	+1
0.66 „	−0.26 „	−41	0.40 „	+0.02 „	+2
0.73 „	−0.195 „	−13	0.47 „	+0.09 „	+3
0.80 „	−0.13 „	−1	0.53 „	+0.15 „	+4.5
0.86 „	−0.06 „	+1	0.60 „	+0.22 „	+5
0.93 „	+0.009 „	+2	0.67 „	+0.29 „	+5

Das Minuszeichen bei der gegen die Dezinormalelektrode gemessenen Spannung bedeutet, dafs die Spitze Anode, die Normalelektrode Kathode ist.

für die folgende Überschlagsrechnung gewifs zulässige Annahme, dafs die Wanderungsgeschwindigkeiten im Wasser und flüssigem Ammoniak, wenigstens der Gröfsenordnung nach, gleich sind, so gelangt man zu dem Resultat, dafs die Wasserstoffionenkonzentration in beiden Medien angenähert gleich ungefähr 10^{-7} ist und die Wasserstoffelektrode daher auch in beiden Fällen denselben Wert hat, nämlich $-0.28 + 0.41 = +0.13$ Volt absoluter Zählung. Nun wurde (l. c.) gefunden, dafs in reinem Ammoniak das Entladungspotential der NH_2-Ionen bei 0.8 Volt gegen eine H_2-Elektrode in derselben Lösung gelegen ist, also diese Ionengattung bei einer absoluten anodischen Spannung von ungefähr −0.68 aus der Lösung herauselektrolysiert wird. Gehen wir zu wässerigen Lösungen über, so ist anzunehmen, dafs die Konzentration der NH_2-Ionen eine um sehr vieles höhere wird und infolgedessen das Entladungspotential nach der positiven Seite hin in das der Untersuchung nicht zugängliche Gebiet rückt. Die Vergröfserung der NH_2-Ionenkonzentration wird sich sowohl aus den später anzustellenden Überlegungen ergeben, und folgt auch aus dem bekannten Kohlrausch'schen Gesetz, welches besagt, dafs die Selbstdissoziation eines Körpers immer aufserordentlich klein ist, und sehr weit hinter derjenigen durch ein anderes Medium zurückbleibt.

7. Dem Ammoniak kommt eine Doppelnatur zu, indem es inerseits als solches eine sehr schwache Säure ist, andererseits ber vermöge seiner Fähigkeit sich mit Wasser zu Ammoniumhydr-cyd zu verbinden, die Funktion eines Basenbildners erfüllt. Zwischen esen beiden Funktionen besteht jedenfalls ein irgendwie geartetes leichgewicht, das sich nach der einen und anderen Richtung be-nflussen läfst. Durch Hinzufügen von starken Säuren kann man e Säurenatur des Ammoniaks aufserordentlich stark zurückdrängen, ıd in demselben Mafse werden seine basischen Eigenschaften härfer hervortreten — das stimmt ja mit dem Verhalten der Am-onsalze vollkommen überein. Geht man zu Säuren über, welche hwächer sind, die ganze Reihe herunter bis zu derjenigen, welche s Basis und Säure im Gleichgewicht bezeichnet werden kann, dem 'asser, so tritt in demselben Mafs die basische Natur des Ammo-iaks zurück, die saure mehr hervor, und das wird natürlich umso-ehr der Fall sein, wenn wir von da weiter die Konzentration der ydroxylionen durch Hinzufügen starker Basen erhöhen. Diese igenschaft des Ammoniaks erklärt sein Verhalten in jeder Be-ehung: die Möglichkeit, dasselbe durch Basen aus seinen Salzen aszutreiben, den scheinbaren Wechsel seiner Stärke als Basis je ach der Stärke der gleichzeitig in Lösung befindlichen Säure u. s. w.

Auf einen Punkt möchte ich hinweisen, welcher durch das eben lervorgehobene, wenn auch nicht volle Aufklärung, so doch einiges icht erhält. Stickstoff läfst sich nach der bekannten Methode von JELDAHL aus beinahe allen organischen Substanzen in die Form on Ammoniak überführen, wenn man dieselben mit Oxydations-nitteln bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Dieser 'rozefs ist äufserst sonderbar, wenn man bedenkt, dafs sich dabei in Reduktionsvorgang in Gegenwart von ausgesprochen Sauerstoff bgebenden Körpern abspielt. Man hat eine Erklärung hierfür in em trotz seiner Unrichtigkeit doch so häufig zutreffenden Satz BERTHELLOT's von der gröfsten Wärmetönung gesucht und eine ge-risse Bestätigung dieser Beurteilung darin gefunden, dafs umgekehrt eim Erhitzen mit starker Lauge und Oxydationsmitteln der Stick-toff in Form von Salpetersäure erscheint.[1] Die Beziehung zu dem argelegten Verhalten des Ammoniaks ist naheliegend, zum min-esten läfst sich erkennen, dafs die Gegenwart von starker Säure ie Bildung von NH_4 begünstigt die Gegenwart von starken Laugen agegen der Oxydierbarkeit des Stickstoffs Vorschub leistet.

[1] Chemiker-Zeitung 1890, S. 14, Nr. 11.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt übrig[illegible] direkt zu den früher dargelegten Verhältnissen. Denken wir [illegible] zunächst der Einfachheit wegen das Ammoniak in irgend ein[illegible] vollständig indifferenten, ionisierenden Lösungsmittel zugleich [illegible] einer Säure, die als HS bezeichnet werden möge, gelöst, dann gel[illegible] folgende Gleichungen:

$$
\begin{aligned}
&1.\ [NH'_2] + [H^{\cdot}] = k_1[NH_3] \\
&2.\ [NH_3] + [HS] = k_2[NH_4S] \\
&3.\ [H^{\cdot}] + [S'] = k_3[HS] \\
&4.\ [NH^{\cdot}_4] + [S'] = k_4[NH_4S]
\end{aligned}
$$

$$\frac{1 \times 4}{2 \times 3} \text{ ergiebt: } \frac{[NH'_2]}{[NH_3]} \times \frac{[NH^{\cdot}_4]}{[NH_3]} = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} = K.$$

Die beiden links stehenden Faktoren bedeuten aber offenbar ni[illegible]chts anderes, als dasjenige, was wir früher als Säure und Basenfunktion[illegible] des Ammoniaks bezeichnet haben und die Gleichung sagt demnach aus, dafs das Produkt beider für ein bestimmtes Lösungsmittel und eine bestimmte Säure eine Konstante ist; aber das Resultat läfst sich leicht verallgemeinern. Denken wir uns nun noch eine zweite Säure HS_1 der Lösung hinzugefügt, so werden für den Gleichgewichtszustand noch drei weitere Gleichungen 5, 6, 7 mafsgebend, die 2, 3, 4 vollständig entsprechen und daher nicht angeschrieben werden mögen. Aus 1 und den drei neuen Gleichungen erhält man gerade so wie früher die Beziehung:

$$\frac{[NH'_2]}{[NH_3]} \times \frac{[NH^{\cdot}_4]}{[NH_3]} = \frac{k_1 k_7}{k_5 k_6} = K',$$

die mit der früheren vereint erkennen läfst, dafs $K = K'$, d. h. dafs das Produkt aus Säure- und Basenfunktion des Ammoniaks für ein und dasselbe Lösungsmittel eine konstante Gröfse ist, unabhängi[illegible] von der Natur der zugesetzten Säure. Gleichzeitig ergiebt sich d[illegible] interessante Beziehung:

$$\frac{k_4}{k_2 k_3} = \frac{k_7}{k_5 k_6} = \text{Konst.}$$

Es ist nun ohne weiteres klar, dafs man die eben gewonne[illegible] Resultate auch auf wässerige Lösungen übertragen kann, wenn [illegible] berücksichtigt, dafs ja auch das Wasser als eine schwache Sä[illegible] anzusehen ist und beachtet, dafs es gleichzeitig die Rolle

Lösungsmittels spielt, also seine aktive Masse konstant ist; ebenso steht nichts im Wege, wässerige Ammonsalzlösungen auf Grund der ufgestellten Gleichungen in ihrem Verhalten zu beurteilen.

Kehren wir zur Hydrolyse zurück, die uns veranlafst hat, die bigen Betrachtungen anzustellen, oder besser gesagt, zu der That-ache, dafs Ammoniak beim Titrieren den Eindruck einer sehr chwachen Base macht, deren Salze stark hydrolitisch gespalten ind. Handelt es sich beispielsweise um eine wässerige Ammoniak-ösung, welche mit Phenolphtaleïn versetzt und mit einer starken Säure titriert wird, so verblafst die anfänglich intensiv rote Lösung ganz allmählich und läfst den Endpunkt der Titration nicht er-kennen. Wäre alles Ammoniak in Form von Ammoniumhydroxyd n Lösung, so wäre die Erklärung dafür in einer starken hydroly-ischen Spaltung zu suchen: zu Anfang der Titration, wo noch sehr viel Ammoniumhydroxyd vorhanden ist, wird die hydrolytische Spal-ung des Phenolphtaleïnammoniums so stark zurückgedrängt, dafs lie elektrolytische unter Bildung der rot gefärbten Indikatoranionen nöglich ist. In dem Mafse aber, als die Menge des Ammonium-hydrats durch die Titration verschwindet, nimmt die hydrolytische Dissoziation zu, die elektrolytische ab, was eben mit einem ganz allmählichen Farbenübergang verknüpft ist.

An dieser Erklärung ändert sich nun allerdings unter Zugrunde-legung der obigen Betrachtungen nicht viel. Das Ammonsalz des Phenolphtaleïns ist nur eben nicht in NH_4OH und die Indikator-säure zerfallen, sondern in letztere und NH_3. Solange viel NH_3 n Lösung ist, wird dieser Zerfall zurückgedrängt und wächst all-mählich im Laufe der Titration u. s. w. Der wesentliche, in die Augen springende Vorteil dieser Auffassung besteht jedoch darin, dafs von einer eigentlichen hydrolytischen Dissoziation des Ammon-salzes der Indikatorsäure nicht die Rede ist, sondern nur von einem — allerdings ähnlichen — Vorgang, dem Zerfall in Ammoniak und Säure, entsprechend der sehr kleinen Dissoziationskonstante der letzteren und der damit verknüpften Steigerung der Säurefunktion des Ammoniaks. Während man unter Voraussetzung vollständiger Ammoniumhydroxydbildung zur Vorstellung genötigt wird, dafs diese Base ihre Stärke ändert und immer schwächer wird, je schwächer die anwesende Säure, so kann man unter Acceptierung der obigen Auffassung von dieser unmöglichen Vorstellung absehen. Das Hydr-oxyd ist dann eine Base von ganz bestimmter (und zwar sehr grofser) Stärke und das, was reines als Hydrolyse angesehen wurde,

ist ein anders gearteter Zerfall, der mit der Doppelnatur des Ammoniaks auf das innigste zusammenhängt.

Aus den obigen Ausführungen folgt nun, dafs die Stärke des Ammoniumhydroxyds sich nur dort richtig beurteilen läfst, wo die Säurefunktion des NH_3 so gut wie vollständig zurückgedrängt erscheint, also eine Trübung der Beobachtung durch gleichzeitig vorhandenes NH_3 nicht vorliegt, d. h. also in seinen Salzen mit starken Säuren. Nachdem sich nun in denselben das Ammoniumhydroxyd wie ein Alkali verhält, so läfst sich umgekehrt und wie mir scheint mit grofser Sicherheit folgern, dafs wässerige Ammoniaklösungen zum weitaus gröfsten Teil unverbundenes NH_3 und nur äufserst wenig NH_4OH enthalten, welches als vollkommen in seine Ionen zerfallen angesehen werden kann.

8. Ganz ähnlich dem Ammoniak verhalten sich eine grofse Anzahl von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen; die gröfste Menge derjenigen, welche sich vom dreiwertigen Stickstoff ableiten, zeigen mehr oder weniger scharf ausgeprägte saure Eigenschaften, während diejenigen, welchen fünfwertiger Stickstoff zu Grunde liegt, basischen Charakter besitzen. Aromatische Amine, Oxime (sowohl Aldoxime als auch Ketoxime), Säureamide u. s. w., welche zu der ersteren Gruppe gehören, bilden mehr oder weniger leicht salzartige Verbindungen, indem sich Wasserstoff durch Metall oder Alkoholrest ersetzen läfst. Man könnte dementsprechend die dreiwertige Verbindungsstufe des Stickstoffs als die saure, die fünfwertige als die basische bezeichnen in Übereinstimmung mit dem Verhalten einer grofsen Anzahl von Elementen.

So sind Mangan, Eisen, Chrom u. s. w. in den niederen Verbindungsstufen basen-, in den höheren säurebildend; das Jod als einwertiges Element in seinem Charakter grundverschieden von dem dreiwertigen basenbildenden der Jodosoverbindungen, und ähnliches finden wir beim Schwefel (Sulfinbasen) und einer ganzen Reihe anderer Metalle und Metalloide in minder deutlichem Mafse.

Eine ganz besonders wertvolle Stütze für die geäufserte Auffassung des Verhaltens wässeriger Ammoniaklösungen bilden die Diazoverbindungen, welche ja bekanntlich in zwei isomeren Formen auftreten, dem Diazoniumtypus, welchem fünfwertiger Stickstoff zu Grunde liegt, und als Isodiazoverbindungen, die sich von dreiwertigem Stickstoff ableiten. Die beiden Formen lassen sich in einander überführen, und ganz entsprechend dem Ammoniak zeigt sich auch hier, dafs in saurer Lösung die basischen Eigenschaften des

Stickstoffs stark hervortreten, es entstehen Diazoniumsalze; behandelt man diese mit Alkalien, so bildet sich zunächst das sehr unbeständige Diazoniumhydrat, welches beim Erwärmen in das sehr beständige Alkalisalz der isomeren Isodiazoverbindung (Nitrosamin) von der Konstitution R — N = NOMe übergeht. Letzteres kann aber wieder durch Säuren in die ursprüngliche Diazoniumform zurück verwandelt werden. Wir finden also auch hier ein Gleichgewicht zwischen drei- und fünfwertigem Stickstoff, beziehungsweise ein Gleichgewicht zwischen der basischen und sauren Form des Atomkomplexes. Die Analogie mit dem Verhalten des Ammoniaks liefse sich natürlich noch in die Einzelheiten durchführen.

9. Schliefslich mögen noch einige Daten über die Elektrolyse des Ammoniaks angeführt werden, welche auch einigen Einblick in die Natur der wässerigen Lösungen desselben gewähren und die geäufserten Anschauungen zu bestätigen geeignet sind.

Es mufs auffallen, dafs, obwohl man unter normalen Verhältnissen bei der Elektrolyse von Ammoniaklösungen an der Anode immer Stickstoff erhält, das Entladungspotential der Hydroxylionen gleichwohl an der berechneten Stelle liegt, also keine Depolarisation stattfindet. Ein anodischer Vorgang im Sinne der Gleichung

$$NH_3 + 3OH = N + 3H_2O$$

erscheint also von vornherein ausgeschlossen, und es ist eine sekundäre Wirkung des anodischen Sauerstoffs auf die Lösung nach dem Schema:

$$1.\ 4OH' = 2H_2O + O_2 + 4\ominus$$
$$2.\ 4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

anzunehmen, wobei vorläufig unentschieden bleiben soll, ob der Sauerstoff seine oxydierende Wirkung gegenüber dem NH_3 oder vielleicht gegenüber $NH_4^{\cdot}$ oder NH_4OH geltend macht. Jedenfalls läfst sich voraussehen, dafs wässeriges Ammoniak das Sauerstoffentladungspotential sehr stark herabdrückt, was auch thatsächlich durch den Versuch bestätigt wird. Ein grofses platiniertes Platinblech befand sich zur Hälfte in Luft, zur Hälfte in $^1/_1$ norm. KOH und wurde mit der Dezinormalelektrode zu einer Kette vereinigt, deren elektromotorische Kraft den Wert von 0.069 Volt ergab; da die Dezinormalelektrode in dieser Kombination Kathode ist, so ergiebt sich der Wert der Sauerstoff- beziehungsweise Luftelektrode

$$\pi = \pi_{\text{Anode}} - \pi_{\text{Kathode}}; \qquad 0.069 = x + 0.62;$$
$$x = -0.55 \text{ absoluter Zählung:}$$

was mit dem berechneten Wert (—0.55 Volt) vollkommen übereinstimmt. Nach Zusatz einer gröfseren Menge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit sank dieser Wert rasch bis auf —0.03 Volt.

Ein zweiter, mit mehr Sorgfalt angestellter Versuch ergab folgendes Resultat: Das Platinblech wurde in 0.75 norm. KOH gebracht und der Potentialsprung an dieser Elektrode in gleicher Weise wie früher bestimmt:

t	Kompensation gegen 3 Akkumulatoren = 6.12 Volt
11ʰ 30′	7310 : 310
35′	7260 : 260
40′	7230 : 230
45′	7210 : 210
50′	7200 : 200
55′	7180 : 180
12ʰ	7165 : 165
12ʰ 20′	7130 : 130
40′	7100 : 100
4ʰ 30′	7050 : 50
5ʰ 30′	7050 : 50

Es ergiebt sich demnach die elektromotorische Kraft der Kette zu 0.043 Volt und der Potentialsprung an der Sauerstoffelektrode zu —0.573 absoluter Zählung, während der berechnete Wert —0.565 Volt beträgt.

Es wurden nun der Lauge, deren Volum 200 ccm betrug, 5 ccm 1.8 norm. Ammoniak zugesetzt, worauf die Spannung der Kette folgenden Verlauf zeigte:

5ʰ 35′	7560 : 560
40′	7670 : 670
6ʰ 10′	7695 : 695
6ʰ 25′	7695 : 695
nach 14 Stunden	7695 : 695

Daraus berechnet sich die Spannung der Kette zu 0.55 Volt, der Potentialsprung an der Sauerstoffelektrode zu —0.07 Volt absoluter Zählung.

Wir kehren zur Elektrolyse zurück; wie bereits angedeutet, kann der an der Anode auftretende Stickstoff seine Entstehung der Oxydation dreier verschiedener Körper verdanken: dem Ammoniak (NH_3), dem Ammoniumhydroxyd und den Ammoniumionen. Diese letzteren kann man mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit von vornherein ausschliefsen, da ja mit dem Verschwinden derselben notwendig eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes verbunden ist;

was dagegen die Entscheidung zwischen den beiden anderen Körpern anlangt, so ist dieselbe schwer zu treffen, wir begegnen hier wiederum der eingangs erwähnten Schwierigkeit. Man kann sich jedoch dadurch helfen, daſs man das Verhalten der Ammonsalze mit in Betracht zieht. Es wurden Ammonsulfatlösungen unter verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen und dabei stets der Hauptmenge nach Sauerstoff als anodisches Produkt erhalten, wie sich aus folgenden Daten ergiebt:

Ammonsulfat-lösung	Stromdichte in Amp./cm²	Gasvolum in ccm	nach d. Überführung in d. O-Pipette in ccm
1 norm.	0.05	47.0	0
1 „	0.05	41.3	0
1 „	0.05	45.8	0
1.5 „	2	38.8	2.6
1.5 „	2	45.0	2.8
1.5 „	2	65.2	3.2
Konzentriert	3	35.8	1.6
„	3	61.4	1.9

Stickstoff tritt also nur bei sehr hohen Stromdichten und da nur in kleinen Mengen auf. Andererseits aber erhält man bei der Elektrolyse von wässerigem Ammoniak bei mäſsigen Stromdichten bekanntlich reinen Stickstoff und nur beim Übergang zu sehr hohen Stromdichten findet man in dem aufgesammelten Gas einen sehr kleinen Prozentsatz an Sauerstoff. So gaben z. B. $^1/_1$ norm. wässerige Ammoniaklösungen, denen der besseren Leitfähigkeit wegen KOH zugesetzt worden war:

Stromdichte in Amp./cm²	Gasvolum in ccm	nach d. Überführung in die O-Pipette in ccm
1.3	16.8	16.6
1.3	25.6	24.2
2	21.8	21.4
2	48.4	46.4

Aus diesen Daten folgt nun, wie ich meine mit ziemlicher Sicherheit, daſs in wässeriger Lösung nur NH_3 oxydiert wird. Wäre das Ammoniumhydroxyd der Einwirkung des Sauerstoffs zugänglich, so müſste man erwarten, daſs auch Ammonsulfatlösungen, die ja demselben Typus angehören, auch Stickstoff bei der Elektrolyse liefern. Allerdings bleibt dabei zu berücksichtigen, daſs in dem einen Fall die Lösung alkalisch, in dem anderen dagegen neutral bezw. schwach sauer ist. Aber das spricht eher zu Gunsten der

gemachten Annahme als dagegen, da ja das Oxydationspotential des Sauerstoffs in saurer Lösung erheblich gröfser ist, als in alkalischer.

Weiter aber ergiebt sich aus diesen Daten, dafs in wässerigem Ammoniak derjenige Körper, welcher durch Sauerstoff zu Stickstoff oxydiert wird, das NH_3 — jedenfalls in sehr bedeutender Menge — vorhanden sein mufs, da ja selbst bei sehr hohen Stromdichten nur minimale Sauerstoffmengen auftreten. Also auch die Verhältnisse bei der Elektrolyse sprechen dafür, dafs wässerige Ammoniaklösungen nur sehr wenig Ammoniumhydroxyd enthalten.

Brünn, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1902.

Katalyse der Salze der Übersäuren.

Von

L. Pissarjewsky.

Bei meinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der übersauren Salze bemerkte ich, dafs die Lösungen einiger von diesen Salzen bei der Berührung mit platinierten Platinelektroden Sauerstoff entwickeln.

Bei einigen ist die Entwickelung sehr stark, bei anderen gering, und manche Salze zeigen diese Eigenschaft nur in sehr geringem Mafse.

Andererseits habe ich gefunden, dafs viele Übersäuren und deren Salze in wässeriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd frei machen; z. B. Überwolframsäure:

$$H_2WO_5 + H_2O \rightleftarrows H_2WO_4 + H_2O_2.$$

Diese Thatsachen haben mich zu dem Gedanken geführt, dafs es möglich sei, dafs die katalytische Wirkung von dem Grade der Zersetzung der Übersäuren auf die entsprechenden Säuren und H_2O_2 abhängt.

Mit anderen Worten, je gröfser diese Zersetzung, d. h. je gröfser die Konzentration des freien Wasserstoffsuperoxyds ist, desto gröfser ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse.

Die Bekräftigung der Richtigkeit meiner Meinung fand ich in den Arbeiten von G. Bredig[1] und Müller von Berneck. Diese Forscher haben bemerkt, dafs die katalytische Wirkung des Platinsols in Gegenwart gröfserer Alkalimengen erheblich kleiner ist, als in nahezu neutraler Lösung, und sie haben den Schlufs gemacht,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 31 (1899).

dafs die Alkalien mit H_2O_2 in Lösungen Verbindungen geben, wie es später durch die Untersuchungen von CALVERT[1] bestätigt wurde.

Zur Bestätigung meiner Vermutung habe ich die Katalyse von $NaBO_3$, KVO_4 und $K_8V_5O_8$ untersucht.

Alle Versuche wurden im OSTWALD'schen Leitfähigkeitsgefäfse bei der Temperatur von 25° durchgeführt, wobei als Katalysator die platinierten Platinelektroden dienten. Das Gefäfs stand in Thermostaten etwas schräge, damit die Sauerstoffbläschen nicht unter den Elektroden bleiben. Von Zeit zu Zeit wurden 2 ccm der Lösung genommen und mit Permanganat titriert.

Parallel diesen Versuchen wurde die Konzentration des freien H_2O_2 durch Schütteln mit Äther bestimmt.

Die Lösungen waren so vorbereitet, dafs sie alle von derselben Konzentration im Verhältnis zu der gesamten Menge des in der Lösung vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds waren. Nämlich: $^1/_{15}$ Mol. für $NaBO_3$ und KVO_4 und $^{10}/_{1425}$ Mol. für $K_8V_5O_{26}$. (Die ersten Salze enthalten 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. des Salzes, und die letzten 9.5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. des Salzes.)

Die Ausschüttelversuche mit Äther.

Die Versuche wurden bei 25° durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist der Verteilungskoëffizient des H_2O_2 zwischen Wasser und Äther = 0.0625.

$^{10}/_{1425}$ $K_8V_5O_{26}$.

40 ccm der wässerigen Lösung des Salzes wurden mit 100 ccm bereits mit Wasser gesättigten Äthers geschüttelt, alsdann beide Phasen analysiert.

2 ccm Wasser	entsprachen:	20 ccm Äther
28.2		0.4 } ccm $^1/_{20}$ norm. $KMnO_4$
28.35		0.2 }
Mittel: 28.27		0.3 folgl. in 2 ccm Wasser
0.48 freies und		
27.79 gebundenes H_2O_2.		

Folglich sind 1.7 % dieses Salzes dissoziiert.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 513.

$^1/_{15}$ KVO_4.

2 ccm Wasser entsprachen: 20 ccm Äther

28.2	0.9
28.1	0.95 } ccm $^1/_{20}$ norm. $KMnO_4$
28.15	0.85
1.44 freies	0.9 folgl. in 2 ccm Wasser
26.71 gebundenes H_2O_2.	

Folglich sind 5.1 % dieses Salzes in H_2O_2 und KVO_3 dissoziiert.

$^1/_{15}$ $NaBO_3$.

2 ccm Wasser entsprachen: 10 ccm Äther

25.8	4.7
25.6	4.9 } ccm $^1/_{20}$ $KMnO_4$
25.7	4.8
15.32 freies	4.8 folgl. in 2 ccm Wasser
10.38 gebundenes H_2O_2.	

Folglich sind 59.6 % dieses Salzes dissoziiert.

Die Katalyse von KVO_4.

I		II	
Reaktionszeit in Min. v. d. ersten Titration an gerechnet	Die Zahl ccm $KMnO_4$ ($^1/_{20}$) auf 2 ccm $^1/_{15}$ KVO_4	Reaktionszeit in Min. v. d. ersten Titration an gerechnet	Die Zahl ccm $KMnO_4$ ($^1/_{20}$) auf 2 ccm $^1/_{15}$ KVO_4
—	—	—	—
30	25.7	120	23
66	24.6	960	9
98	23.6	1080	7.8
133	22.7	1200	6.7
260	19.8		
420	16.5		
1386	5.5		
1446	5.2		
1566	4.5		

Katalyse von $K_8V_5O_{26}$.

I		II	
Reaktionszeit in Minuten	Zahl ccm $KMnO_4$ ($^1/_{20}$) auf 2 ccm $^{10}/_{1425}$ $K_8V_5O_{26}$	Reaktionszeit in Minuten	Die Zahl ccm $^1/_{20}$ $KMnO_4$
—	—	—	—
80	25.4	180	24
204	23.6	1080	16
402	21.3	1260	15
1482	14	1560	13.6
1662	13.1		
1842	12.5		

Katalyse von $NaBO_3$.

Reaktionszeit in Minuten	Zahl ccm $^1/_{20}$ $KMnO_4$ auf 2 ccm $^1/_{15}$ $NaBO_3$
—	—
6	23.4
12	20.2
18	18.5
30	14.5
48	10.9
60	9
78	6.8
102	4.7
132	3
180	1.7

Um die Überzeugung zu gewinnen, dafs während der Versuche die katalytische Wirkung der Elektroden sich nicht verändert hat, wurde, nach den oben beschriebenen Versuchen, noch ein Versuch mit KVO_4 durchgeführt. Dieser zeigte (was aus den vorliegenden Kurven zu sehen ist), dafs keine Veränderung vor sich gegangen war.

Katalyse von KVO_4.

III

Reaktionszeit in Minuten	Zahl ccm $^1/_{20}$ $KMnO_4$
—	—
180	21.6
1020	8.4
1320	5.9
1500	4.9

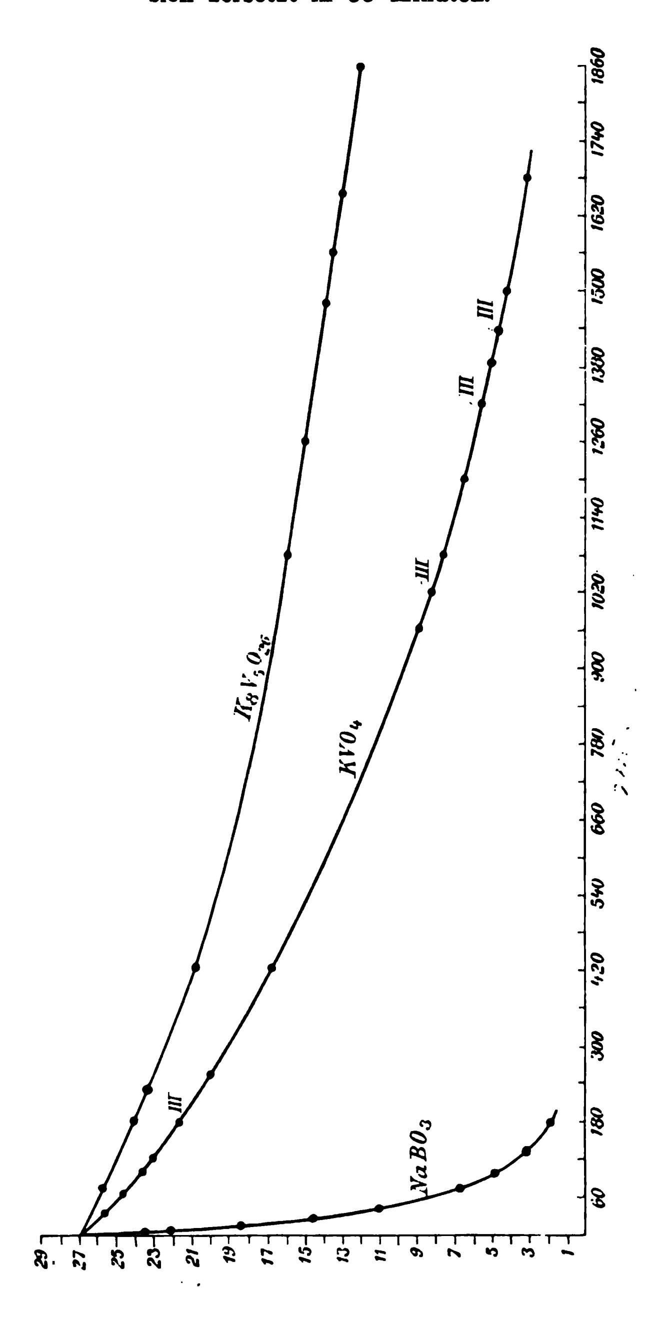
Aus diesen Kurven kann man leicht die Zeit, welche zur Zersetzung der Hälfte des ganzen in Salzen vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds nötig ist, ersehen.

(Siehe Kurve, S. 345.)

Es ergiebt sich, dafs in der Lösung des $K_8V_6O_{26}$ die Hälfte des H_2O_2 sich zersetzt in 1566 Minuten.

Es ergiebt sich, dafs in der Lösung des KVO_4 die Hälfte des H_2O_2 sich zersetzt in 618 Minuten.

Es ergiebt sich, dafs in der Lösung des $NaBO_3$ die Hälfte des H_2O_2 sich zersetzt in 33 Minuten.



Die Ausschüttelversuche zeigten, dafs in der Lösung:

des $K_8V_5O_{20}$ . .	1.7 %	des ganzen	H_2O_2	im freien Zustande	sind
„ KVO_4 . . .	5.1 %	„ „	H_2O_2	„ „ „	„
„ $NaBO_3$ . . .	59.6 %	„ „	H_2O_2	„ „ „	„

d. h. wo die Konzentration des freien H_2O_2 kleiner ist, da ist auch die Geschwindigkeit der Zersetzung bei der Katalyse kleiner.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand werden folgen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 21. Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1902.

Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloïde.

Von

A. Gutbier.

Vor kurzer Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[1] über ein neues, sehr einfaches Verfahren zur Darstellung anorganischer Kolloïde berichtet, mit Hilfe dessen es mir gelungen ist, ein äufserst beständiges blaues Hydrosol des Goldes[2] und das flüssige Hydrosol des Selens[3] darzustellen, und unter dessen Anwendung ich auch zum ersten Male das, bisher noch nicht beschriebene kolloïdale Tellur[4] — in zwei Modifikationen — in reiner Form und von grofser Haltbarkeit isolieren konnte.

Ich habe nun weitere Versuche über die Brauchbarkeit dieses Verfahrens angestellt und, wie bereits in einer Abhandlung[5] erwähnt, nicht allein das Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel angewendet, sondern auch das Verhalten von verdünnten, wässerigen Lösungen des Hydroxylaminchlorhydrats und der unterphosphorigen Säure der Hydrosolbildung gegenüber mit in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Auf diese Weise ist es mir nun gelungen, Methoden auszuarbeiten, nach denen man in äufserst kurzer Zeit, mit einfachen Hilfsmitteln und geringen Kosten, zu den flüssigen Hydrosolen der verschiedenartigsten Elemente gelangen kann; beinahe alle bisher als Hydrosole beschriebenen Elemente lassen sich so mehr oder weniger leicht in den Hydrosolzustand überführen und es steht zu erwarten, dafs auch noch verschiedene andere, bisher in kolloïdem Zustande noch nicht gewonnene Elemente sich als Kolloïde darstellen lassen werden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **31**, 448.
[2] *Z. anorg. Chem.* **31**, 448.
[3] *Z. anorg. Chem.* **32**, 106.
[4] *Z. anorg. Chem.* **32**, 51 u. 91.
[5] *Z. anorg. Chem.* **32**, 91.

Die so gewonnenen flüssigen Hydrosole lassen sich durch Dialyse leicht reinigen und sind dann genau so haltbar, wie die auf anderem Wege dargestellten; unter gewissen Bedingungen lassen sie sich auch in den festen Hydrosolzustand überführen.

Über die Arbeitsweise und die bei den einzelnen Versuchen beobachteten Erscheinungen sei im folgenden berichtet.[1]

1. Gold.

Das mittels verdünnten, wässerigen Lösungen von Hydrazinhydrat aus verdünnten, neutralen Goldchloridlösungen gewonnene blaue Goldhydrosol habe ich bereits in dieser Zeitschrift[2] beschrieben; es ist nur noch zu bemerken, daſs sich diese Goldlösungen ausgezeichnet halten; nur die durch Einkochen sehr stark konzentrierten flüssigen Hydrosole zersetzen sich unter dem Einflusse des Lichtes langsam, ohne sich aber bis jetzt — nach 4 Monate langem Stehen — vollkommen entfärbt zu haben.

Hydroxylaminchlorhydrat in verdünnter, wässeriger Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf verdünnte, neutrale Goldchloridlösungen ebenfalls unter Bildung des blauen Goldhydrosols ein, welches sich — auf diese Weise dargestellt — in allen seinen Eigenschaften genau so verhält, wie das mittels Hydrazinhydrat gewonnene Goldsol.

Indessen haben Versuche gezeigt, daſs durch Reduktion von Goldchloridlösungen mit Hydroxylaminchlorhydrat auch das rote, flüssige Goldhydrosol gewonnen werden kann, wenn man nämlich in beiderseits so stark verdünnten Lösungen arbeitet, daſs bei gewöhnlicher Temperatur eine Reduktion, d. h. Färbung der Flüssigkeit, überhaupt nicht stattfinden kann. Erwärmt man nun aber ein so vorbereitetes Reaktionsgemisch vorsichtig auf höhere Temperaturen, so findet — manchmal, je nach der Verdünnung, schon während des Erhitzens, manchmal aber auch erst während des Siedens der Flüssigkeit — Reduktion und somit Hydrosolbildung statt; in diesem Falle wird dann stets das rote Goldhydrosol gebildet, welches — allerdings in sehr verdünntem Zustande — in allen seinen Eigenschaften dem, von anderen Forschern bereits beschriebenen Goldsol vollkommen gleicht.

[1] Bezüglich der Litteratur über die Kolloïde sei auf Lottermoser: Anorganische Kolloïde, Stuttgart 1901, verwiesen.

[2] l. c.

Merkwürdigerweise verhält sich aber eine verdünnte wässerige Lösung von unterphosphoriger Säure ganz anders gegen verdünnte, neutrale Goldchloridlösungen.

Carey Lea[1] hat bereits über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf Goldchloridlösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure Mitteilung gemacht, und ich kann die Ergebnisse seiner Arbeit durch meine, auf anderem Wege erhaltenen Resultate bestätigen.

Versetzt man eine neutrale, verdünnte Goldchloridlösung mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von unterphosphoriger Säure, so färbt sich die Lösung fast augenblicklich dunkler; fügt man nun noch eine erhebliche Menge — ca. das 30fache — reinen, destillierten Wassers hinzu, so erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte lebhaft grün gefärbt.

Carey Lea[2] hat bereits nachgewiesen, dafs diese grüne Färbung nicht von dem, von Prat[3] beschriebenen Oxyde AuO herrühren kann, da die sich langsam zersetzende Lösung nur reines metallisches Gold abscheidet.

Leider ist es mir bisher nicht gelungen, die so entstehende grüne Flüssigkeit durch Dialyse zu reinigen, da sie sich ziemlich rasch unter Abscheidung metallischen Goldes trübt.

Es kann daher bis jetzt der Beweis dafür nicht erbracht werden, ob das kolloïdale Gold neben der roten und blauen Modifikation auch noch ein grünes flüssiges Hydrosol bildet, oder ob — wie Carey Lea annimmt — die grüne Farbe der Flüssigkeit ihre Entstehung einer kleinen Menge von Gold verdankt, welch letzteres in seiner blauen Modifikation in sehr feiner Verteilung vorhanden ist und zusammen mit der gelben Farbe der unzersetzten Lösung die grüne Färbung erzeugt.

2. Selen und Tellur.

Die Hydrosole dieser beiden Elemente habe ich bereits beschrieben;[4] diese Hydrosole haben sich ebenfalls bei längerer Aufbewahrung ausgezeichnet gehalten, und bei der weiteren Untersuchung ist Erwähnenswertes nicht mehr aufgefunden worden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **13**, 189.
[2] l. c.
[3] Roscoe-Schorlemmer [2] 2, 377.
[4] l. c.

3. Silber.

Dieses Kolloïd, welches ja bekanntlich schon auf die verschiedenste Weise dargestellt und weitgehend untersucht worden ist, gewinnt man nach den vorliegenden Methoden leicht folgendermaſsen in reinem Zustande:

1—2 g reinstes Silbernitrat werden in einem Liter reinsten, destillierten Wassers gelöst, und hierauf wird die so erhaltene, verdünnte Lösung mit der eben gerade notwendigen Menge einer reinen, stark verdünnten Natriumkarbonatlösung zur neutralen Reaktion gebracht; fügt man nun sofort unter Umrühren vorsichtig einige wenige Tropfen einer verdünnten Hydrazinhydratlösung hinzu, so tritt sofort Färbung der Flüssigkeit ein, und somit ist das flüssige Hydrosol des Silbers gebildet.

Die auf diese Weise gebildeten Hydrosole sind je nach dem Grade der Verdünnung dunkelolivengrün bis hellgraugrün gefärbt und lassen sich durch Dialyse leicht reinigen; alsdann stellen sie Flüssigkeiten dar, die im auffallenden Lichte getrübt und im durchfallenden Lichte völlig klar erscheinen, sich durch Kochen konzentrieren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden, und bei ganz vorsichtigem und langsamem Eindunsten gröſserer Mengen im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure zum Teil in das feste Hydrosol, zum gröſsten Teil aber in das Hydrogel übergehen; ein Produkt, welches sich nach dem Eindunsten wieder vollständig in Wasser zu dem flüssigen Hydrosol auflöste, lieſs sich bisher noch nicht erhalten.

Bei rascherem Eindunsten geringerer Mengen über Phosphorpentoxyd im Vacuum zersetzen sich die Lösungen meist direkt unter Abscheidung des Gels, als eines glänzenden Metallspiegels.

Gegen Elektrolyte verhalten sich die so gewonnenen Hydrosole genau so, wie es bereits von E. von Meyer und Lottermoser[1] an den auf andere Weise dargestellten Silbersolen beobachtet worden ist.

Das durch Elektrolyte aus den Lösungen abgeschiedene Gel, dessen Bildung sich durch eine Graufärbung der Flüssigkeit anzeigt, ist grauweiſs, also anscheinend in sehr feiner Verteilung in der Flüssigkeit vorhanden. Hatte man bei der Bereitung des flüssigen Hydrosols die Konzentration nicht gerade richtig getroffen oder zuviel des Reduktionsmittels angewandt, oder war schlieſslich die Silbernitratlösung angewärmt worden, so läſst sich Gelabscheidung nicht verhindern; in allen solchen Fällen ist die Flüssigkeit nicht

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **56**, 241.

mehr grün, sondern bereits grau gefärbt, und nach kurzer Zeit — oftmals schon momentan — findet alsdann Gelabscheidung statt, wobei sich die Wandungen des Gefäfses oft mit einem schöngläuzenden Metallspiegel bedecken.

Führt man die Reduktion der Silbersalzlösung bei einer Temperatur von 80—90° aus, so läfst sich auf diese Weise ein Niederschlag von metallischem Silber erhalten, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen an Reinheit dem STAS'schen Silber in nichts nachsteht.

Ganz anders verhält sich, wie es ja auch nicht anders zu erwarten war, das Hydroxylaminchlorhydrat gegen verdünnte, neutrale Silbernitratlösungen.

Mischt man solche Flüssigkeiten bei höherer Temperatur und in konzentriertem Zustande miteinander, so bildet sich naturgemäfs zuerst ein Niederschlag von Silberchlorid, der bei weiterem Erwärmen in metallisches Silber übergeht.

Fügt man dagegen zu stark verdünnten, neutralen Silbernitratlösungen bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Tropfen einer verdünnten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so bildet sich zuerst das flüssige Hydrosol des Chlorsilbers, eine weifse, milchige Flüssigkeit, welche sehr unbeständig zu sein scheint, da sie ohne Zersetzung bisher nicht dialysiert werden konnte.

Erwärmt man nun eine solche Suspension, für welche ich das angebliche Hydrosol des Chlorsilbers zu halten geneigt bin, unter Umrühren und eventuell nach erneuter Zugabe des Reduktionsmittels nach und nach auf höhere Temperaturen, so findet auch in diesem Falle Umwandlung des Chlorsilbers zu metallischem Silber statt, ohne dafs es gelingen könnte, das hierbei als Zwischenprodukt auftretende flüssige Hydrosol des Silbers zu isolieren.

Die relativ sehr grofsen Mengen der, in der Flüssigkeit vorhandenen Elektrolyte und die, zu der Umwandlung von Chlorsilber in metallisches Silber notwendigen höheren Temperaturen scheinen somit die glatte Hydrosolbildung zu verhindern.

Auch die unterphosphorige Säure zeigt gegen neutrale, verdünnte Silbersalzlösungen ein vollkommen anderes Verhalten, als Hydrazinhydrat; auch mit diesem Reduktionsmittel konnte ein beständiges, flüssiges Hydrosol nicht isoliert werden.

Die unterphosphorige Säure zeigt Silbersalzlösungen gegenüber ein ähnliches Verhalten, wie den Goldsalzlösungen gegenüber.

Wässerige Lösungen dieser Säure erzeugen nämlich in neutralen

und sauren Lösungen des Silbernitrats — selbst in grofser Verdünnung — bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine weifse Fällung, die sich bei längerem Stehen unter Umschütteln oder rascher bei Erwärmen der Flüssigkeit zuerst rot, dann braun und schliefslich olivgrün färbt, um dann binnen kurzer Zeit in einen Niederschlag von fein verteiltem Silber überzugehen, ohne dafs es gelingen könnte, das auch in diesem Falle als Zwischenprodukt auftretende flüssige Hydrosol des Silbers zu isolieren.

Es bildet sich also in der Lösung zuerst Silberhypophosphit, welches, wie vorauszusehen war, leicht und vollständig unter Silberabscheidung zersetzt wird.

4. Platin.

Merkwürdigerweise läfst sich das flüssige Hydrosol dieses Elementes durch Reduktion von Platinsalzlösungen mit Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphoriger Säure nicht gewinnen, da diese beiden Verbindungen sich Platinsalzen gegenüber als vollkommen reaktionsunfähig erwiesen haben.

Dagegen läfst sich dieses Hydrosol bei Anwendung von Hydrazinhydrat als Reaktionsmittel ganz bequem innerhalb weniger Sekunden auf folgende Weise erhalten, wobei aber, wie ich in Übereinstimmung mit LOTTERMOSER[1] gefunden habe, auf gröfste Reinheit der Reagentien sowie peinlichste Sauberkeit der Gefäfse die gröfste Sorgfalt verwendet werden mufs.

Eine mit frisch destilliertem Wasser angesetzte Lösung von 1 g Platinchlorid (Verhältnis ca. 1:1500) wird in ein gereinigtes Becherglas gegossen und bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen wenigen Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Hydrazinhydrat unter Umrühren versetzt.

Fast augenblicklich findet Hydrosolverbindung statt und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Färbung an; man giefst diese Flüssigkeit sofort in einen bereits vorbereiteten Dialysator oder am besten — nach dem Vorschlage LOTTERMOSER's[1] — in einen Pergamentpapiersack, der bereits vorher längere Zeit in destilliertem Wasser gelegen hatte.

Das auf diese Weise gereinigte verdünnte Platinsol stellt eine im durchfallenden Lichte vollkommen klare, und je nach der Konzentration schwarz- bis braungefärbte Flüssigkeit dar, welche gegen

---

[1] l. c.

Elektrolyte von sehr grofser Empfindlichkeit ist und auch längeres Erhitzen nicht verträgt; die Hydrosole zersetzen sich auch unter dem Einflusse des Lichtes nach und nach unter Abscheidung von sehr fein verteiltem Platin. Es ist bisher noch nicht gelungen, das feste Hydrosol des Platins darstellen zu können.

Auch das flüssige Hydrosol eines anderen Platinmetalles, nämlich des Palladiums, kann man auf gleiche Weise darstellen; indessen konnten bisher aus Mangel an Material die Versuche noch nicht in gröfserem Mafsstabe ausgeführt werden.

5. Quecksilber.

Das flüssige Hydrosol des Quecksilbers, welches in reinem Zustande erst kürzlich von Billitzer[1] dargestellt worden ist, nach den oben beschriebenen Methoden in reinem Zustande zu gewinnen, ist mit ganz aufserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft, und die Versuche sind meist von negativem Erfolge begleitet; höchst selten nur ist es gelungen, dieses Hydrosol isolieren zu können, und meist zersetzt sich das kaum gebildete Produkt bereits wieder während der Dialyse.

Zu den einzelnen Versuchen wurde sowohl ein Quecksilberoxydsalz — Quecksilberchlorid — als auch ein Oxydulsalz — Quecksilberoxydulnitrat — benützt, und es wurden dabei folgende Beobachtungen gesammelt:

Hydroxylaminchlorhydrat reduziert die Mercuriverbindungen nur bis zum Quecksilberchlorür und scheidet aus Mercurosalzen das gleiche Produkt ab, welches — wenn man in angemessener Verdünnung arbeitet — in der Flüssigkeit suspendiert bleibt und so das wenig beständige, flüssige Hydrosol des Kalomels bildet, welches während der Dialyse bereits wieder zersetzt wird.

Unterphosphorige Säure erzeugt bekanntlich[2] in Lösungen von Quecksilberoxydsalzen einen Niederschlag von Quecksilberchlorür, welcher bei dem Erhitzen des Reaktionsgemisches direkt in Quecksilber übergeht, ohne — wenn auch nur momentan — das Hydrosol zu bilden; durch Hydroperoxyd wird die Abscheidung von Quecksilber verhindert.

Vermischt man verdünnte Lösungen von Mercuronitrat mit einigen Tropfen einer ca. 1 $^0/_0$igen Lösung von unterphosphoriger

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1929.

[2] Vanino und Treubert, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 129.

Säure, so tritt zuerst eine milchigweifse Trübung ein, welche bei schwachem Erwärmen in schwarzgrün umschlägt; das so in der That gebildete Hydrosol konnte nicht ohne vollständige Zersetzung dialysiert werden, da die Flüssigkeit sich schon nach wenigen Sekunden grau färbt und langsam koaguliert.

Auch Hydrazinhydrat hat in diesem Falle versagt; dieses Reduktionsmittel scheidet aus Mercurisalzlösungen auch zuerst Kalomel, resp. in grofser Verdünnung dessen Hydrosol, aus; bei schwachem Erwärmen eines solchen Gemisches wurde vorübergehend das flüssige Quecksilbersol erhalten, welches sich aber auch binnen kurzer Zeit unter Graufärbung der Flüssigkeit zersetzte; meistenteils tritt jedoch schon während des Erwärmens direkt Abscheidung von metallischem Quecksilber, welches in diesen Fällen auch zuweilen noch mit Quecksilberoxydul verunreinigt ist, ein.

In Lösungen des Quecksilberoxydulnitrats erzeugt eine verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat bei schwachem Erwärmen nur selten das flüssige Hydrosol dieses Elementes, sondern meist nur sofort Abscheidung des Gels.

Nach vielen Mifserfolgen habe ich auch noch folgende Methode ausprobiert, um zu dem kolloïdalen Quecksilber zu gelangen.

Frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Quecksilberoxydul — resp. auch Quecksilberoxyd — wurden in reinem Wasser suspendiert und unter Umschütteln mit einigen Tropfen verdünnter Hydrazinhydratlösung versetzt; es findet hierbei unter schwacher Stickstoffentwickelung vollkommene Lösung der Suspension statt, aber nur zweimal wurde die vorübergehende Bildung des Quecksilbersols beobachtet, während in den meisten Fällen sofort Gelabscheidung erfolgte.

Es scheint also, dafs es auf diesem Wege kaum möglich sein dürfte, zu beständigen, reinen Hydrosolen des Quecksilbers zu gelangen; in den meisten der von mir beobachteten Fälle waren die Flüssigkeiten grau gefärbt. Dies ist bekanntlich ein Zeichen dafür, dafs die Reduktion bereits bis zur Gelbildung fortgeschritten ist und in der That konnten auch bisher auf diese Weise keine beständigen Hydrosole erhalten werden, da alle Produkte schon während kurzen Stehens koagulierten.[1]

[1] Diese Thatsache scheint mir wiederum eine neue Stütze für die Ansicht zu bilden, dafs höchstwahrscheinlich kolloïdales Quecksilber — auf chemischem Wege dargestellt — für sich ohne gleichzeitige Gegenwart anderer Kolloïde nicht existenzfähig sein dürfte. Vergl. Lottermoser, l. c.

6. Kupfer.

Das Hydrosol dieses Elementes ist bis jetzt nur zweimal dargestellt worden.

LOTTERMOSER[1] hat dasselbe, gemengt mit Zinnsäure, und BILLITZER[2] hat es in reinem Zustande gewonnen.

Nach den, von mir angewendeten Methoden ist das kolloïdale Kupfer auch ziemlich schwer, aber doch zu erhalten.

Während Hydroxylaminchlorhydrat verdünnte Kupferoxydsalzlösungen nur bis zu der niederen Oxydationsstufe reduziert und dann gegen diese nicht mehr reaktionsfähig ist, erzeugt eine verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat in sehr verdünnten, neutralen Lösungen von Kupferoxydsulfat das Hydrosol des Kuprohydroxyds, eine gelbbraune, wenig beständige Flüssigkeit, welche leicht an der Luft oxydiert wird.[3]

Dagegen bilden verdünnte Lösungen von unterphosphoriger Säure mit verdünnten Lösungen von Kupfersulfat bei 70—80° das flüssige Hydrosol des Kupfers, welches — so dargestellt — als eine leicht zersetzliche, im durchfallenden Lichte blaugefärbte und klare, im auffallenden Lichte kupferrotbraun gefärbte Flüssigkeit erscheint. Durch Dialyse konnte ein solches Produkt bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden, da es sich meist während dieser Operation zersetzt.

Ein anderer Weg scheint aber zur Bildung des Kupfersols geeigneter zu sein: Es hat sich nämlich gezeigt, daſs eine ammoniakalische Lösung von Kupfersalzen bei vorsichtigem Erwärmen mit einer verdünnten Hydrazinhydratlösung ein Hydrosol bildet, welches bei anhaltendem Erhitzen metallisches Kupfer abscheidet; da die Versuche hierüber noch nicht ganz abgeschlossen sind, kann vorläufig noch nichts darüber gesagt werden, ob hier wirklich das flüssige Hydrosol des Kupfers vorliegt, oder nicht, und es muſs die Entscheidung über diese Frage weiteren Versuchen überlassen bleiben. Ich hoffe, bald hierüber Auskunft geben zu können.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **59**, 489.

[2] l. c.

[3] Der hierbei in manchen Fällen auftretende Niederschlag hat bewiesen, daſs keine Bildung von Kupferwasserstoff stattfindet, wie man ja auch vermuten könnte; er blieb auch beim Kochen beständig, während ja Kupferwasserstoff bekanntlich schon bei 60° in seine Komponenten zerfällt.

Die sämtlichen, nach diesem Verfahren dargestellten flüssigen Hydrosole werden durch Schütteln mit Tierkohle und mit Baryumsulfat entfärbt; ihrem optischen Verhalten nach haben sie sich als wahre, kolloïdale Lösungen erkennen lassen; und auch ihren sonstigen Eigenschaften nach dürfte kein Zweifel darüber bestehen, dafs man es hier mit Kolloïden zu thun hat.

Die Versuche über die Darstellung von Kolloïden nach diesen Methoden werden weiter fortgesetzt, insbesondere soll versucht werden, auch die flüssigen Hydrosole des Wismuts und des Arsens in haltbarem Zustande zu gewinnen, welche bisher nur als sehr leicht zersetzliche Flüssigkeiten erhalten worden sind; ebenso wird die Darstellung von Organosolen nach den oben beschriebenen Methoden versucht werden.

Erlangen, Chemisches Laboratorium d. kgl. Universität, Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden.

Von

W. HERZ.

Im Anschlufs an meine vor kurzem veröffentlichten Versuche unter ähnlichem Titel[1] möchte ich noch folgende Beobachtungen mitteilen.

Ganz ähnlich wie das Stannohydroxyd verhält sich auch das Stannihydroxyd. KAHLBAUM'sches flüssiges Stannichlorid wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge im Überschufs versetzt, bis das anfänglich ausgefallene Stannihydroxyd sich wieder gelöst hat. Bringt man diese klare Lösung in das Innengefäfs eines Dialysators, so wandert das Zinn leicht durch die Membran und kann im Wasser des Aufsengefäfses nach dem Ansäuern durch Schwefelwasserstoff als gelbes SnS_2 gefällt werden. Ebenso verhält sich auch das dem Zinn analytisch verwandte Antimon. Löst man Sb_2O_3 in Salzsäure und versetzt die klare Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Auflösung des anfänglich entstehenden Niederschlages, so beobachtet man bei der Dialyse eine Wanderung des Antimons durch das Pergament. Sowohl das Stannihydroxyd als auch das Antimonhydroxyd erscheinen bei diesen Versuchen als Säuren, die mit Alkalien Salze bilden, was auch ihrem sonstigen Verhalten als Zinnsäure und antimonige Säure entspricht.

Im Gegensatz zu den in meiner früheren Arbeit angegebenen Dialysatorversuchen mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd stehen folgende Beobachtungen mit getrocknetem Zinkhydroxyd. Aus einer Zinksalzlösung wird Zinkhydroxyd durch Ammoniak gefällt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank bei 60° bis 70° getrocknet. Das in dieser Weise hergestellte Präparat wird

[1] *Z. anorg. Chem.* **31**, 454.

in überschüssiger Natronlauge durch Schütteln gelöst und der Dialyse unterworfen. Dabei wandert das Zink in grofsen Mengen durch die Membran, während kein Zinkhydroxyd auf derselben zur Abscheidung gelangt. Genau ebenso verhält sich getrocknetes Berylliumhydroxyd.

Während also frisch gefälltes Zinkhydroxyd und Berylliumhydroxyd in alkalischer Lösung nach meinen früheren Versuchen nur in geringem Grade die Fähigkeit zu diffundieren zeigen, besitzen die getrockneten Hydroxyde diese Fähigkeit in hohem Mafse. Diese Versuche scheinen mir dafür zu sprechen, dafs beim Trocknen die Hydroxyde chemische Veränderungen in ihrer Molekulargröfse erfahren, und dafs die verschiedene Löslichkeit des frisch gefällten und getrockneten Zinkhydroxyds (W. Herz)[1] nicht auf eine verschiedene Oberflächenbeschaffenheit (Hantzsch),[2] sondern auf eine chemische Verschiedenheit zurückzuführen ist. Ob diese chemische Verschiedenheit einer Dehydratation (Hantzsch) oder einer Allotropie (Herz) entspricht, wird freilich durch diese Versuche nicht entschieden.

Zum Schlufs seien noch einige Dialysatorversuche mit Hydroxyden in ammoniakalischer Lösung erwähnt. Bringt man eine ammoniakalische Lösung von Zinkhydroxyd (hergestellt durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu Zinksalzlösung) in einen Dialysator, so diffundiert Zink in grofsen Mengen durch die Membran. Infolge des Entweichens von Ammoniak findet sowohl in dem Innengefäfs als auch in dem Aufsengefäfs ein Ausfallen des gelösten Zinkhydroxyds statt. Die Bildung des Zinkammoniakkomplexes entspricht also nach seiner Diffusion einer typischen Ionenbildung. Ganz ebenso verhält sich bei der Dialyse die Auflösung des Chromhydroxyds in Ammoniak. Wie von Fischer und mir[3] nachgewiesen wurde, wandelt sich das in Ammoniak gelöste Chromhydroxyd von selbst in eine stabile unlösliche Modifikation um. Diese Umwandlung wird bei dem Dialysatorversuch beschleunigt.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 28, 474.
[2] *Z. anorg. Chem.* 30, 338.
[3] *Z. anorg. Chem.* 31, 352.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 15. Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1902.

Über einen Chlorentwickler und Salzsäureelektrolysator für Vorlesungszwecke.

Von

Erwin Rupp.

Mit 2 Figuren im Text.

Der nebenstehend abgebildete Chlorentwickler umfaſst auf einem einzigen Stative montiert, also mit einem Griffe erfaſsbar und wenig Raum beanspruchend, alle Vorrichtungen zur Darstellung salzsäurefreien und trockenen Chlors. Derselbe bleibt ein- für allemal zusammengestellt und vermag bei gelegentlichem Chlorbedarfe, mangels einer Chlorbombe rasch in Funktion gesetzt zu werden.



Fig. 1.

Der auf einer doppelten Drahtnetzunterlage stehende Kolben ist zu $^{2}/_{3}$ mit haselnuſsgroſsen Braunsteinstücken erfüllt. Das eingeschliffene Kolbenverschluſsstück endet einerseits in eine verschlieſsbare Trichterröhre, andererseits führt dasselbe, scharfkantig an einanderstoſsend, nach einer Doppelwaschflasche der von mir[1] konstruierten und der Firma Hugershoff in Leipzig geschützten Art. In dieser hat der Chlorstrom successive durch Wasser und Schwefelsäure zu passieren. Das gewaschene Gas ist durch einen an die

[1] *Chem. Centrbl.* 1901 II, 521.

Waschflasche angeschmolzenen Dreiweghahn je nach dessen Steuerung nach zwei verschiedenen Richtungen ableitbar. Bei Ingebrauchnahme erhält deren eine eine Schlauchverbindung nach der Verbrauchsstelle, die andere eine ebensolche nach einer Abzugs- oder Absorptionsvorrichtung. Wird der Entwickler nun mit **rauchender Salzsäure** beschickt, so genügt ein kleines Gasflämmchen, um binnen weniger Minuten eine reichliche Chlorentwickelung einzuleiten, die im geeigneten Momente durch entsprechende Hahnumstellung zur Verbrauchsstelle gelangt.

Naturgemäfs reicht eine Braunsteinfüllung für ungezählte Salzsäurefüllungen aus. Der Apparat ist also zumeist durch einfaches Abgiefsen der Manganlaugen für eine weitere Darstellung fertig.

Beistehendes Cliché verdanke ich der Firma HUGERSHOFF Leipzig.

Salzsäure-Elektrolysator: Bei der Elektrolyse von Salzsäure im HOFMANN'schen Apparate gelingt es infolge der Wasserlöslichkeit des Chlors bekanntlich erst lange nachdem die Zerseztung in Gang gesetzt ist, gleiche Volumina an Wasserstoff und Chlor zu erhalten. Auch dann jedoch nur, wenn der Apparat mit einer Niveaubirne versehen ist, die keine höher und höher steigende Flüssigkeitssäule aufkommen läfst, bezw. fortdauernder Druck- und Löslichkeitserhöhung des Chlors entgegenzuwirken gestattet.

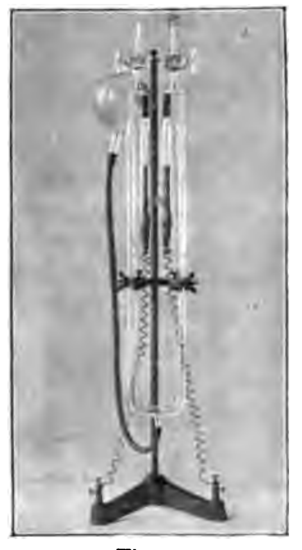


Fig. 2.

Wesentlich vollkommenere Apparate lassen sich nach dem von LOTHAR MEYER gegebenen Prinzipe konstruieren, bei dem die Elektroden von den Gassammelräumen separiert sind.

Anbei abgebildeter Apparat lehnt sich an dieses Prinzip an, ist jedoch in Form und Gröfse den üblichen Zersetzungsapparaten für Wasser und Ammoniak möglichst konform gebaut. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind die Kohleelektroden in eine zwischen den Schenkeln der U-Röhre befindliche H-Röhre eingelassen. Zur Vornahme der Elektrolyse führt man in die abnehmbare H-Röhre mittels einer Pipette ein Gemisch aus ca. 20 ccm rauchender Salzsäure und

20 ccm Wasser ein, und zwar bis zu einer solchen Höhe, dafs die Kohlenelektroden einige Millimeter hoch von der Säure überflossen werden.

Die Niveaubirne wird mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und zunächst möglichst hochgestellt, so dafs sich die ganze U-Röhre mit der Lösung erfüllt.

Man elektrolysiert nun mit einem Akkumulatorenstrom von 6—8 Volt.

Nach einiger Zeit werden die Gasablafshähne gleichzeitig geschlossen, die Birne gesenkt und geprüft, ob gleiche Gasvolumina entwickelt werden, bezw. ob die Flüssigkeitskuppen in der U-Röhre sich gleichmäfsig senken ohne Niveauunterschiede in der H-Röhre hervorzurufen. Es ist dies nach 3—5 etwa Minuten der Fall.

Der Apparat kann in angedeuteter Ausführung von der Glasblaseanstalt Kramer in Freiburg i/B. bezogen werden.

Freiburg i/B., Chem. Universitätslaboratorium (Phil. Abt.).

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1902.

Die jodometrische Bestimmung von Wismut als Chromat.

Von

E. Rupp und G. Schaumann.

Die Titriemetrie des Wismuts als Chromat soll nach Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode[1] in der Weise zu erreichen sein, dafs die nach Möglichkeit von freier Säure befreite Wismutlösung mit Kaliumdichromat in geringem Überschusse versetzt und erhitzt wird. Das abgeschiedene Wismutchromat wird alsdann mit heifsem Wasser gewaschen und mit einer bekannten Menge Eisenammonsulfat in Reaktion gebracht, worauf der Überschufs an Eisendoppelsalz mit Chamäleon zurückgemessen werden soll.

Versuche qualitativer Art sind hinreichend, um zu zeigen, dafs es auf diesem Wege nicht gelingt, das Wismut quantitativ als Chromat zu fällen. Stets werden Filtrate erhalten, welche noch geringe durch Ammoniak nachweisbare Mengen von Wismut enthalten. Der Grund hierfür liegt in der Löslichkeit des Wismutchromats in Mineralsäuren, infolgedessen der wenn auch noch so kleine, aber unumgehbare Gehalt der Wismutlösung an freier Säure stets wieder einen Teil des Wismutchromats in Lösung zurückführt. Selbst wenn es gelänge, die Wismutlösung absolut säurefrei zu machen, so entsteht doch bei der Umsetzung mit Kaliumdichromat freie Säure, die in gleichem Sinne lösend wirken mufs:

$$2\,Bi(NO_3)^3 + K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O = O\begin{cases} CrO_2 - O\cdot Bi = O \\ CrO_2 - O\cdot Bi = O \end{cases}$$

$$+ 2\,KNO_3 + 4\,HNO_3.$$

---

[1] 7. Aufl. 1896, S. 241.

Dieser Übelstand ist umgehbar, indem an Stelle von Kaliumdichromat Kaliumchromat im Überschusse verwendet wird. Hierbei fällt ebenfalls Bismuthyldichromat aus nach der Gleichung:

$$2Bi(NO_3)^3 + 2K_2CrO_4 + H_2O = (BiO)^2Cr_2O_7 + 4KNO_3 + 2HNO_3.$$

Dabei entstehen aber nur 2 Mol. freier Salpetersäure, die gleich der ab initio in der Wismutlösung vorhandenen Säure durch überschüssiges Kaliumchromat unschädlich gemacht wird:

$$2K_2CrO_4 + 2HNO_3 = K_2Cr_2O_7 + 2KNO_3 + H_2O.$$

Mit anderen Worten, es werden durch den Vorgang:

$$2CrO_4'' + 2H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O$$

frei Wasserstoffionen, welche eine Totalfällung des Wismuts verhindern, fortdauernd weggenommen.

Weiterhin wurde dann die Bestimmung des CrO_3-Gehaltes im ausgewaschenen Niederschlage, welche ob ihrer Umständlichkeit keinerlei sichtbare Vorteile gegenüber einer gravimetrischen Bestimmung bietet, dadurch umgangen, dafs wir von einer Kaliumchromatlösung bestimmten Wirkungswertes ausgingen und in einem Teile des Filtrates durch erneute Titration das Minus an CrO_3 feststellten.

Die Versuche wurden mit einer Wismutnitratlösung angestellt, deren Wismutgehalt auf gewichtsanalytischem Wege zu 0.0198 g Bi pro 1 ccm ermittelt worden war, und einer ca. 7%igen Kaliumchromatlösung, welche auf Jodkalium- und Schwefelsäurezusatz pro 1 ccm[1] 17.70 ccm *n*/20 Thiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbrauchte. Es wurden 10 ccm der Kaliumchromatlösung in einen 100 ccm-Kolben gebracht, mit Wasser auf ca. 50 ccm verdünnt und hierzu unter Umschwenken 10 ccm der Wismutlösung gegeben. Hierauf wurde bis zur Marke aufgefüllt, im Laufe von 10 Minuten wiederholt durchgeschüttelt und abfiltriert. Von dem Bi-frei befundenen Filtrate, dessen erste Anteile wegen der Adsorption des Filtrierpapieres verworfen worden, wurden 10 ccm mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, mit ca. 1 g Jodkalium und ca. 10 ccm Schwefelsäure (1 + 5) versetzt und nach 5 Minuten unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator mit $Na_2S_2O_3$ titriert.

---

[1] Bestimmt mit 10 ccm der 10 : 100 verdünnten Lösung.

Der Verbrauch hieran belief sich auf je 12 ccm.

10 ccm Filtrat verbrauchten 12 ccm *n*/20 Thiosulfat, abso pro toto 10 × 12 = 120 ccm *n*/20 Thiosulfat.

Jodwert der angewandten Kubikzentimeter Chromatlösung = 177 ccm *n*/20 Thiosulfat, daher durch Bi verbraucht:

177 — 120 = 57 ccm *n*/20 Thiosulfat.

Nach obiger Gleichung sind:

2 Bi	=	$2K_2CrO_4$,
209 g „	=	$1K_2CrO_4$ = 3 Thiosulfat,
0.00696 „ „	=	1 ccm *n*/10 Thiosulfat,
0.00348 „ „	=	1 „ *n*/20 „
0.1983 „ „	=	57 „ „ „

Angewandt: 0.1890 g Bi = 100 %.
Gefunden: 0.1983 „ „ = 100.15 %.

Nach Loewe[1] geht das Bismuthyldichromat beim Kochen mit Wasser in die CrO_3-ärmere Verbindung $2Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ über. Wir konnten diese Angabe dadurch bestätigen, daſs wir bei Wasserbadtemperatur vorgenommene oder nachträglich kurze Zeit erhitzte Fällungen wie oben angegeben behandelten, wobei der Thiosulfatverbrauch von 57 ccm auf 45—50 ccm fiel. Das Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur ist also Bedingung.

Desgleichen ist es unthunlich, die freie Salpetersäure der Wismutlösung durch Zusätze von Natriumacetat oder Alkalien unschädlich machen zu wollen. So betrug der Thiosulfatverbrauch bei sonst gleichen Versuchsverhältnissen:

40 ccm, wenn die Wismutlösung vor der Fällung mit Natriumacetat,

16 ccm, wenn das Fällungsgemisch mit 5 ccm NH_3 von 10 %,
12.80 „ „ „ „ „ 10 „ „ „ „
11 „ „ „ „ „ 10 „ NaOH „ „

versetzt worden war.

Es entstehen hierbei durchweg CrO_3-ärmere Chromate von sehr wechselnder Zusammensetzung, wie solche in groſser Anzahl von

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* 67, 288. 463.

MUIR[1] beschrieben worden sind. GODFRIN[2] fügte denselben unlängst noch hinzu:

$$9Bi_2O_3.CrO_3;\ Bi_2O_3.2CrO_3.2H_2O \text{ und } 33Bi_2O_3.8CrO_3.$$

In kurzer Zusammenfassung ist das Verfahren also folgendes. Die möglichst wenig freie Säure enthaltende Wismutlösung wird unter Umschwenken in ein bekanntes Volum einer ca. 5%igen Kaliumchromatlösung genau ermittelten Jod-, bezw. Thiosulfattiters gebracht. Das Fällungsgemisch wird auf ein entsprechend gewähltes Raummafs (50—200 ccm) mit Wasser verdünnt, mehrmals kräftig durchgeschüttelt, und nach 10 Minuten abfiltriert. Nachdem man sich an einem Teile des Filtrats überzeugt hat, dafs Ammoniak keine Trübung von Wismuthydroxyd hervorbringt, also Kaliumchromat in hinreichendem Überschusse vorhanden war, bestimmt man in 20 bis 50 ccm des Filtrats den CrO_3-Überschufs jodometrisch zurück. Ausführung und Berechnung dieser Titration erfolgt wie oben angegeben.

[1] *Journ. Chem. Soc. London* **1876**, 144; **1877**, 24 u. 645.
[2] *Bull. Soc. Pharm.* **1902**, Nr. 5.

Freiburg i/B., Chem. Universitätslaboratorium (Phil. Abt.).

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1902.

Die Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse.

Von

MARTHA AUSTIN.[1]

Die Wirkung der Ammonsalze bei der Bildung von Ammondoppelphosphaten für analytische Zwecke ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Mangan, welches Neigung zeigt, als dreibasisches Phosphat $Mn_3P_2O_8$[2] auszufallen, wird bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Ammonsalz als Ammoniummanganphosphat $(NH_4)MnPO_4$ niedergeschlagen, welches beim Erhitzen in Pyrophosphat $Mn_2P_2O_7$ übergeht. Magnesium[3] andererseits neigt dazu, sich unter dem Einflusse von Ammonsalzen in das Diammoniummagnesiumphosphat zu verwandeln, das beim Erhitzen Metaphosphat liefert. Beim Zink und Cadmium[4] habe ich die Erfahrung gemacht, dafs die Gegenwart von grofsen Ammonsalzmengen wesentlich ist, um die Fällung des Ammondoppelphosphats von der theoretischen Zusammensetzung zu sichern; beim Cadmium ist jedoch zu bemerken, dafs allzu beträchtliche Überschüsse an Ammonsalz die quantitative Fällung verhindern und auch offenbar zur Bildung eines zu ammoniakreichen Phosphats Veranlassung geben. Die lösende Wirkung des Reagenzes beim Quecksilberphosphat[4] ist sehr erheblich; es entsteht ein neues Salz, dessen Zusammensetzung neuerdings noch nicht bestimmt worden ist. Beryllium[5] wird nur zum Teil in das Ammoniumberylliumphosphat umgewandelt, welches beim Glühen Pyrophosphat liefert, sogar wenn viel Ammonsalz vorhanden ist. Weder Ammon-

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] GOOCH und AUSTIN, *Am. Journ. Sci. (Sill.)* **6**, 233.

[3] Ebendaselbst **7**, 187; NEUBAUER, *Z. anorg. Chem.* **2**, 45—50; **4**, 251—266; **10**, 60—65; *Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 435—500; *Journ. Am. Chem. Soc.* **16**, 289.

[4] *Am. Journ. Sci. (Sill.)* **8**, 206.

[5] RÖSSLER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **17**, 148.

salze noch Ammoniak vermögen dagegen die Phosphate von Baryum, Strontium und Calcium[1] in die Ammoniumdoppelphosphate überzuführen. Von diesen drei Elementen fällt nur das Baryum in Form des sauren Baryumorthophosphats aus. Die erwähnten Thatsachen sind in einigen neueren Mitteilungen über die Fällung der Ammoniumdoppelphosphate besprochen worden.

Bei der Bestimmung von Zink und Mangan hat DAKIN[2] vorgeschlagen, als Fällungsmittel an Stelle von Phosphorsalz (saures Ammoniumnatriumphosphat) bei Gegenwart von viel Ammonchlorid Ammonphosphat zu verwenden und zuerst mit einer 1 $^0/_0$igen Lösung des Fällungsmittels, sodann mit Alkohol auszuwaschen. Betrachtet man DAKIN's analytische Resultate ohne Kritik, so scheint es, als ob der mit Ammonphosphat (im mäfsigen Überschufs) gefällte und in der beschriebenen Weise ausgewaschene Niederschlag die theoretische Zusammensetzung des Doppelphosphats besitzt, welches beim Glühen Pyrophosphat zurückläfst.

Vom theroretischen Standpunkt aus ist schwer zu erkennen, warum das Ammoniumphosphat zur Fällung des normalen Doppelsalzes besser geeignet sein sollte als der saure Ammoniumnatriumphosphat, vorausgesetzt, dafs von letzterem so viel angewendet wird, dafs genügend Ammonium vorhanden ist; es ist auch nicht zu verstehen, warum jenes Salz vortheilhafter sein sollte als die äquivalente Menge irgend eines löslichen Phosphats, zusammen mit einer hinreichenden Quantität Ammonsalz, die ebensoviel Ammonium oder Ammoniumion enthält. Ob man nun die Umwandlung des dreibasischen Phosphates $R^{II}_3P_2O_8$ in das Ammoniumdoppelphosphat $(NH_4)R^{II}PO_4$ als abhängig betrachtet von den Mengen der vorhandenen Reagenzien oder ob man sie vom Standpunkte der Ionentheorie betrachtet,[3] thut nichts zur Sache; die Wirkung einer Ammoniumphosphatlösung kann sich nicht wesentlich unterscheiden von der einer anderen Lösung, die äquivalente Mengen eines anderen Ammoniumsalzes und löslichen Phosphats enthält. Meine eigenen Versuche mit dem Ammoniumzinkphosphat bestätigen diese Anschauung.[4] In der folgenden Tabelle sind einige hierauf bezügliche Daten aus meiner früheren Mitteilung zusammengestellt.

---

[1] Vergl. Anm. 4 der vorigen Seite.

[2] *Chem. News* 82, 101; 83, 37.

[3] GOOCH u. AUSTIN, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 6, 233; BÖTTGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1019.

[4] *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 8, 210.

Nummer	$Zn_2P_2O_7$ entsprechend dem angew. $ZnSO_4$ in g	Gefunden in g	Fehler berechnet auf $Zn_2P_2O_7$ in g	Fehler berechnet auf Zink in g	Zinkmengen im Filtrat in g	$(NH_4)_3PO_4$ in g	NH_4Cl in g	Dauer des Stehens in Stunden
				A				
1	0.6355	0.6206	−0.0149	−0.0060	Spur	3.13	—	1½
2	0.6355	0.6254	−0.0101	−0.0040	„	3.13	—	16
3	0.6355	0.6300	−0.0055	−0.0022	„	3.13	—	16
				B		$HNaNH_4PO_4 . 4H_2O$		
4	0.6355	0.6271	−0.0084	−0.0034	„	4.47	0.5	1
5	0.6355	0.6256	−0.0099	−0.0040	—	4.47	0.5	20
				C				
9	0.6355	0.6335	−0.0020	−0.0008	—	4.47	10	16
10	0.6355	0.6381	+0.0026	+0.0010	—	4.47	20	½
11	0.6355	0.6379	+0.0024	+0.0009	—	4.47	20	2
12	0.6355	0.6386	+0.0031	+0.0012	—	4.47	20	½
13	0.6355	0.6393	+0.0038	+0.0014	—	4.47	20	½
14	0.6367	0.6355	+0.0012	+0.0005	—	4.47	30	16

Die Resultate der Versuche unter B, bei denen die Fällung mit Phosphorsalz in Gegenwart von wenig Ammonchlorid ausgeführt wurde, zeigen, daſs der Niederschlag im Mittel eine ähnliche Zusammensetzung hatte wie die Niederschläge der Versuche unter A, bei denen die Fällung durch äquivalente Mengen Ammonphosphat bewirkt war. Die Resultate beider Reihen — A und B — jedoch weichen beträchtlich von den theoretischen Werten ab, denen sich wesentlich mehr die Versuche unter C nähern, bei denen während der Fällung ein groſser Überschuſs von Ammonchlorid vorhanden war. Mit diesen Ergebnissen sind die Angaben von Dakin nicht in Übereinstimmung. Bei der Prüfung zeigt sich jedoch, daſs Dakin's Verfahren zu kritischen Bedenken Gelegenheit giebt.

Zunächst scheint es, daſs der von Dakin benutzte Asbest eine wasserhaltige Varietät dieses Materiale (Serpentin) war, welche beim Erhitzen desintegriert und von zahlreichen Reagenzien angegriffen wird. Auch nach der Behandlung mit Salzsäure war er nach Dakin's Angabe in Lösungen von Ammonphosphat merklich löslich. Nach dem Trocknen bei 100—105° verloren Tiegel und Filterschicht beim Glühen einige Dezimilligramme an Gewicht. Aus diesem Grunde brachte Dakin Niederschlag und Filter nach dem Trocknen

bei 100—105° zur Wägung, wenn das Doppelphosphat als solches zu bestimmen war, oder nach dem Glühen, wenn das Pyrophosphat bestimmt wurde, löste sodann den Niederschlag in Salpetersäure und wog nun wieder den Tiegel mit Asbest; aus der Differenz gegen das erste Gewicht ergab sich dann die scheinbare Menge des Niederschlages. Der unvermeidliche Verlust durch Zerstörung oder Auflösung des Asbestes in der Salpetersäure mufs natürlich das scheinbare Gewicht des Niederschlages erhöhen. Jede Versuchsreihe, die unter Anwendung eines derartigen Asbestmateriales ausgeführt ist, mufs notwendigerweise fehlerhaft sein und zwar in demselben Mafse, wie die Filterschicht beim Erhitzen zerstört oder in der zum Auflösen des Niederschlages benutzten Salpetersäure gelöst wird.

Wasserfreier Asbest (Amphibol), das Material, welches ich verwendete, ist unter den Verhältnissen bei analytischen Arbeiten unlöslich in den gewöhnlichen Reagenzien mit Einschlufs der starken Säuren, wie bereits vielfach nachgewiesen worden ist.[1] Er ist ferner auch in Ammonphosphat völlig unlöslich, wie ich durch Versuche gefunden habe. In diesen Verhältnissen liegt **eine** der Ursachen für die Unterschiede zwischen Dakin's Ergebnissen und den meinen.

Eine zweite Fehlerquelle des Dakin'schen Verfahrens entspringt aus dem Auswaschen des Niederschlages mit einer 1 $^0/_0$ igen Ammonphosphatlösung und mit „redistilled alcohol". Dakin macht darauf aufmerksam, dafs es notwendig ist, absoluten Alkohol nicht zu verwenden, aber giebt nicht die genaue Konzentration des bei seiner Untersuchung verwendeten Alkohols an.

Um die Unlöslichkeit des Ammoniumphosphats in der alkoholischen Waschflüssigkeit zu prüfen, habe ich verschiedene Versuche gemacht, deren Einzelheiten im folgenden mitgeteilt werden. Aus einer Bürette wurden bestimmte Mengen einer Manganchloridlösung abgemessen, deren Gehalt an Mangan nach einer bereits früher beschriebenen Methode[2] als Sulfat bestimmt worden war. Zur Manganchloridlösung fügte ich — in den früher empfohlenen Verhältnissen — Ammonchlorid und Phosphorsalz, worauf die Ausfällung des Ammoniummanganphosphats in der angegebenen Weise erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag über Asbest im Platinfiltertiegel abgesaugt. Bei den Versuchen, deren Resultate

[1] Gooch, *Am. Chem. Journ.* **1**, 317; Mar, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* **12**, 288; **43**, 521; Browning, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* **44**, 399; Phinney, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* **45**, 468.

[2] *Am. Journ. Sc. (Sill.)* **5**, 209.

unter A in der Tabelle verzeichnet sind, wurde das Filtrat mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, bei den Versuchen B, C und D erfolgte das Auswachen mit 200 ccm einer 1 $^0/_0$igen Ammonphosphatlösung, welche dann durch 40 ccm Alkohol von 60 $^0/_0$, 80 $^0/_0$ und 88 $^0/_0$ nach und nach verdrängt wurde.

$Mn_2P_2O_7$ entsprechend dem angew. $MnCl_2$ in g	Ausgewaschen wurde mit ammoniakalischem Wasser A Gef. in g	Das Auswaschen erfolgte mit einer 1 $^0/_0$igen Lösung von $(NH_4)_2PO_4$, die verdrängt wurde durch Alkohol von 60 $^0/_0$ B Gef. in g	von 80 $^0/_0$ C Gef. in g	von 88 $^0/_0$ D Gef. in g
0.3020	0.3042	0.3050	0.3058	0.3066
	0.3020	0.3041	0.3074	0.3086

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs beim Auswaschen eines Niederschlages von Ammoniummanganphosphat mit einer 1 $^0/_0$igen Ammonphosphatlösung unter Saugen und darauf folgendes Verdrängen der Waschflüssigkeit durch Alkohol eine Verunreinigung des Niederschlages erfolgt, deren Gröfse proportional der Stärke des verwendeten Alkohols ist. Selbst wenn man die dünne Asbestschicht allein mit Ammonphosphat und dann mit Alkohol auswäscht, bleibt eine gewisse Menge des Salzes — proportional der Stärke des verwendeten Alkohols — zurück. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung:

Gewicht der Asbestschicht in g	Gewicht der Asbestschicht nach 10 mal. Auswaschen mit einer 1 $^0/_0$ig. Ammonphosphatlösung u. Nachwaschen mit destilliertem Wasser in g	Gewicht der Asbestschicht nach dem Waschen mit einer 1 $^0/_0$ig. Ammonphosphatlösung und Verdrängung der letzteren durch Alkohol von 60 $^0/_0$ in g	80 $^0/_0$ in g	88 $^0/_0$ in g
0.0681	0.0681	0.0682	0.0684	0.0686

Es ergiebt sich demnach, dafs beim Auswaschen des Niederschlages mit Ammonphosphat und Alkohol nach Dakin's Verfahren das Ammondoppelphosphat sich mit fremden Substanzen beladet, deren Menge von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Dieser Fehler liegt in derselben Richtung wie die durch die Löslichkeit des Serpentins in Salpetersäure hervorgerufene Ungenauigkeit. Bei dem Vorhandensein dieser beiden Fehlerquellen ist es höchst be-

merkenswert, dafs DAKIN's Resultate mit den meinigen so gut übereinstimmen; dies beruht natürlich auf Zufall und wird dadurch veranlafst, dafs die Löslichkeit des Serpentins und die Unlöslichkeit des Ammonphosphats in Alkohol zusammen den Fehler ausgleichen, der verursacht wird durch abweichende Zusammensetzung des Ammoniumdoppelphosphats.

MILLER und PAGE[1] haben aus Versuchen über das Ammoniumcadmiumphosphat nicht nur geschlossen, dafs meine Methode zur Cadmiumbestimmung nicht zufriedenstellend sei, sondern sie folgern auch, „dafs Asbestfilter wegen der lösenden Wirkung von Ammonphosphat und von Salpetersäure zu vermeiden sind". Hierauf ist nur zu bemerken, dafs ihre analytische Prüfung dieses Verfahrens vollständig wertlos ist wegen der Anwendung von Serpentinasbest.

Verfügt man über geeigneten wasserfreien Asbest, so ist die Bestimmung von Magnesium, Mangan, Cadmium und Zink in Form ihrer Doppelphosphate nach den früher gegebenen Vorschriften — auf die hier verwiesen werden mufs — gut ausführbar. Bezüglich der Mangan- und Zinkphosphate mag insbesondere noch darauf hingewiesen werden, dafs bei Gegenwart von hinreichenden Ammonsalzmengen (vorzugsweise Ammonchlorid) und bei einem Überschufs des Fällungsmittels die Fällung quantitativer erfolgt und das Phosphat nahezu die theoretische Zusammensetzung besitzt. Bei der Fällung des Cadmiumphosphats müssen die Mengen der Reagenzien sorgfältig bemessen werden. — Die Anwendung von Ammonphosphatlösung und Verdrängung derselben durch Alkohol ist nicht nur völlig unnötig, sondern auch durchaus unzweckmäfsig.

[1] School of Mines Quarterly 22, 391.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1902.

Über eine neue quantitative Trennung des Eisens vom Zirkon und das Superoxyd des Zirkons.[1]

Von

H. Geisow und P. Horkheimer.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Trennung des Eisens vom Zirkon ist immer noch mit Schwierigkeiten verknüpft. Die einfache Methode des Digerierens mit Ammonkarbonat hat den Nachteil der Unvollkommenheit; auch die bereits von Berzelius[2] vorgeschlagene Methode der Fällung mit Schwefelammonium und Extraktion der Zirkonerde mit basisch weinsaurem Ammon ist für quantitative Zwecke ungeeignet.

Gewöhnlich wird zur Trennung die Schwefelammonfällung mit mäfsig konzentrierter schwefliger Säure ausgewaschen; aber hierbei macht sich, abgesehen von der Umständlichkeit des Verfahrens, die Schwefelabscheidung in störender Weise geltend.

Die Wahrnehmung des einen von uns,[3] dafs das mit Wasserstoffsuperoxyd aus Titansalzlösungen entstehende Superoxyd TiO_3 lösliche Alkalisalze zu bilden vermag, veranlafste uns zu analogen Versuchen mit Zirkon, die es uns ermöglichen, eine Methode anzugeben, um das Eisen quantitativ von dem Zirkon zu scheiden.

Eine kürzlich an dieser Stelle erschienene Arbeit von Pissarjewsky[4] veranlafst uns schon jetzt unsere Wahrnehmungen zu veröffentlichen, weshalb wir für die vorläufige Natur derselben um Entschuldigung bitten.

Unsere Versuche hatten den Zweck festzustellen, ob das von Clève[5] und Pissarjewsky[4] untersuchte Zirkonsuperoxyd, ZrO_3,

---

[1] Die Arbeit war bereits im Druck als die Veröffentlichung von Gutbier erschien.

[2] Vergl. Dammer 1894, II, 1, 616.

[3] H. Geisow, Inaug.-Dissertat., München.

[4] *Z. anorg. Chem.* **31**, 359 ff.

[5] *Bull. Soc. Chim.* **43**, 53 ff.; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 818 R.

ähnlich dem höheren Oxyd des Titans, wasserlösliche Alkalisalze bilden kann, um auf Grund dieser Eigenschaft die Trennung des Zirkons und Eisens auszuführen.

Es hat sich in der That gezeigt, dafs Zirkonsalzlösungen bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd durch Alkali nicht gefällt werden.

Diese Thatsache gestattet leicht die analytische Trennung vom Eisen:

Giebt man zu einer verdünnten Lösung, die ein Gemisch der beiden Salze enthält, die etwa drei- bis vierfache Menge käuflichen Wasserstoffsuperoxyds und versetzt dieses Gemisch dann mit der ca. zehn- bis zwölffachen Menge des zur Fällung vom Eisen nötigen Alkalis (das aluminiumfrei sein und in Lösung das spezifische Gewicht von 1.25—1.3 haben mufs), so zeigt sich nach dem entsprechenden Verdünnen, Stehenlassen in der Kälte (ca. $^1/_2$ Stunde) und Filtrieren (es empfiehlt sich beim Filtrieren so stark alkalischer Lösungen die Anwendung der gehärteten Filter der Firma Schleicher und Schüll), dafs der Niederschlag alles Eisen enthält, während in das Filtrat eisenfreies Zirkon gegangen ist.

Um ganz genaue Angaben machen zu können, haben wir das angewandte Wasserstoffsuperoxyd titriert und 1.3 $^0/_0$ ig gefunden, doch hängt die Genauigkeit der Trennung, wie unsere Versuche zeigen, weniger von der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, als von der des Alkalis ab; denn auch bei Anwendung von 30 $^0/_0$ igem Wasserstoffsuperoxyd war keine Spur von Eisen in dem angesäuerten Filtrat nachzuweisen.

Wir bedienten uns zu unseren Versuchen eines von der Firma Merck in Darmstadt bezogenen Zirkonpräparates (Zirkonium sulfuricum), das sich vollkommen frei von Eisen, Titan und seltenen Säuren zeigte; auch Euxenerde konnte mit den von K. A. Hofmann und W. Prandtl angegebenen Reaktionen[1] nicht nachgewiesen werden.

Aus der verdünnten salzsauren Lösung der Zirkonerde wurden jedesmal 20 ccm herauspipettiert und mit 10 ccm reinster Eisenlösung (aus Blumendraht und reiner Salpetersäure) vermischt.

Je zwei Analysen ergaben den Gehalt:

1. der 20 ccm Zirkonlösung zu 0.0638 g ZrO_2,
2. der 10 ccm Eisenlösung zu 0.1284 g Fe_2O_3 (gewichtsanalytisch).

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1065.

Das Gemisch dieser beiden Lösungen (30 ccm) wurde in einem ersten Versuche mit 100 ccm käuflichen Wasserstoffsuperoxyds (1.3 %) versetzt, nach Zugabe von 30 ccm starker aluminiumfreier Natronlauge (spez. Gew. 1.3) auf ca. 250 ccm verdünnt und $^1/_2$ Stunde unter Eiskühlung stehen gelassen, wobei sich der Eisenniederschlag ganz gut absetzte; dann ward unter Anwendung gehärteter Filter filtriert. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt; das Filtrat ward nach dem Ansäuern zur Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wasserbad erwärmt (der Zusatz von einigen Tropfen schwefliger Säure erwies sich als zweckmäfsig) und zur vollständigen Abscheidung der Zirkonerde ebenfalls mit Ammoniak versetzt; die getrockneten, geglühten und gewichtskonstanten Oxyde wogen sodann:

ZrO_2 . . . . 0.0647 g, Diff. 0.9 mg,
Fe_2O_3 (zum Schlusse mit Salpetersäure
abgeraucht und geglüht) 0.1291 g, Diff. 0.7 mg.

Eine zweite Probe des Gemisches wurde mit 10 ccm 30 %igen Wasserstoffsuperoxyds versetzt, nicht verdünnt, im übrigen aber gleich behandelt.

Wir fanden in diesem Falle:

ZrO_2 . . 0.0644 g, Diff. 0.6 mg
Fe_2O_3. . 0.1287 g, Diff. 0.3 mg.

Die Trennung verläuft demnach quantitativ und ist wegen ihrer Bequemlichkeit dem umständlichen Auswaschen des Schwefeleisens einer Schwefelammonfällung durch verdünnte schweflige Säure vorzuziehen, falls die beiden Oxyde nicht in wesentlich anderen Mengenverhältnissen wie im gegebenen Falle vorliegen.

Eine ebenso einfache und bequeme Trennung des Eisens vom Zirkon ist uns mit Hilfe von Natriumsuperoxyd gelungen.

Wir ordneten unsere Versuche folgendermafsen an:

In Eiswasser, welches in ständiger Bewegung gehalten wurde, trugen wir so lange Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen ein, bis 1 g Natriumsuperoxyd etwa 8—10 ccm Wasser entsprach. 40 ccm hiervon wurden dem Gemisch der Eisen- und Zirkonlösung (30 ccm) hinzugefügt. Nach einigen Minuten wurde dann auf etwa 250 ccm verdünnt und die Flüssigkeitsmenge über Nacht unter Eiskühlung stehen gelassen. Die weitere Trennung erfolgte in der oben bereits angegebenen Weise. Wir fanden in diesem Falle:

ZrO_2 . . 0.0645 g, Diff. 0.7 mg
Fe_2O_3 . . 0.1289 g, Diff. 0.5 mg.

Zum Schlusse möchten wir noch darauf hinweisen, daſs über die Zusammensetzung des höheren Oxyds vom Zirkon, sowie über seine Entstehung verschiedene Angaben vorliegen, die noch teilweise mit einander im Widerspruch stehen.

Mit der Untersuchung des aus wasserstoffsuperoxydhaltigen Zirkonlösungen mit Ammoniak entstehenden Niederschlages beschäftigt, wurden wir durch die inzwischen erschienenen Arbeiten von PISSARJEWSKY,[1] der die Formel ZrO_3 annimmt, zum Aufgeben unserer Versuche veranlaſst.

Es erübrigt nur noch auf die Bildungsweise des in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entstehenden Niederschlages, dem BAILEY[2] die Formel Zr_2O_5 giebt, einzugehen.

Wir konnten feststellen, daſs dieser Niederschlag sich aus einer wässerigen Lösung von Zirkonsulfat nur bei sehr starker Konzentration und Anwendung von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd abscheidet; war das Reagens einigermaſsen verdünnt, so konnten wir wie PICCINI[3] keinen Niederschlag erhalten.

Im Gegensatz zu BAILEY, der auch aus stark schwefelsauren Lösungen mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd sofort einen Niederschlag beobachtet haben will, stellten wir fest, daſs bei Gegenwart von 30% freier Schwefelsäure das Superoxyd des Zirkons erst nach 24stündigem Stehen ausfällt, dagegen bei Abstumpfung der Säure mit Natriumacetat der Niederschlag gleich auftritt, da er in Essigsäure unlöslich ist.

[1] l. c.
[2] *Chem. Soc.* 1886, 149 ff.; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 319 R.
[3] *J.* [1] 1887, 551.

Chem. Labor. des physikal. Vereins, Frankfurt a/M.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1902.

Ein letztes Wort über das Thoriummetoxyd.

Von

G. WYROUBOFF.[1]

Ebenso wie STEVENS habe ich kein Verlangen, unsere Polemik fortzusetzen und wie er, so warte auch ich gern, bis weitere Untersuchungen zeigen, wer von uns Recht hat. Ich bin sogar der Überzeugung, dafs wir leicht eine Einigung erzielen werden, wenn STEVENS in seinen Untersuchungen weiter fortgeschritten ist und wenn er die in jeder Weise ähnlichen Verbindungen einiger anderer kondensierter Oxyde geprüft haben wird.

Da jedoch STEVENS beabsichtigt, seine Studien fortzusetzen und da ich meinerseits nicht auf eine Frage zurückkommen möchte, die ich als gelöst betrachte, so erlaube ich mir noch einige Bemerkungen, die für ihn von Nutzen sein können.

Die am meisten charakteristische Eigenschaft der kondensierten Oxyde ist die, unlösliche Sulfate zu bilden; um diese aber zu erhalten, mufs man anders arbeiten als STEVENS, der das Oxyd mit Schwefelsäure behandelt hat. Es ist bekannt, das diese Säure die Polymerisation der Oxyde zerstört und — wenn sie konzentriert und heifs ist — so thut sie dies sogar bei stark geglühten Oxyden. Um die Sulfate zu erhalten, mufs man zu der Chlorid- oder Nitratlösung des Metoxyds ein neutrales Sulfat hinzufügen. Die Fällung ist dann vollständig und der gefällte Körper ist durchaus unlöslich in Wasser.

Eine zweite charakteristische Eigenschaft aller Metoxyde ist es, mit Säuren Verbindungen von stark saurer Reaktion zu geben, in denen die Hälfte der Säure neutralisiert werden kann, ohne, dafs Fällung der Base eintritt. Diese Eigenschaft allein genügt schon,

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

um die Unmöglichkeit der von STEVENS vorgeschlagenen Formel $mThO.nThCl_2$ zu beweisen. Eine solche Formel entspricht einem Körper mit alkalischer oder wenigstens mit neutraler Reaktion; sie giebt übrigens nicht Rechenschaft von dem komplexen Charakter dieser Verbindung, in der das Chlor vollständig maskiert ist. Zwar hat nun STEVENS diese Eigenschaft nicht bestätigen können — was sich übrigens ohne Schwierigkeiten ermöglichen läfst — und andererseits scheinen seine Analysen die von ihm angegebene Formel völlig zu bestätigen; aber sowohl das negative Ergebnis seines Versuches sowie die scheinbare Bestätigung seiner Formel entspringen beide der gleichen Ursache: er hat mit sehr unreinen Substanzen gearbeitet. Wir haben in der That gezeigt, dafs das kalzinierte Thoroxyd wenigstens zwei verschiedene Körper enthält — das Metoxyd und das normale Oxyd; die Menge des letzteren ist um so gröfser, je niedriger die Temperatur beim Glühen war.

Wenn man sehr intensiv glüht, so bildet sich ein dritter Körper, ein noch stärker kondensiertes Oxyd, das sich nicht mehr mit Säuren vereinigt. Wenn man ein derartig hergestelltes Gemisch mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so erhält man das Chlorid des Metoxyds mit variablen Mengen des normalen Chlorids $ThCl_4$, welches STEVENS nicht entfernt hat. Man kann es leicht beseitigen durch Behandlung mit schwacher Salzsäure, die das erstere fällt, das letztere löst. Man wiederholt die Behandlung so lange, bis die über dem festen Körper stehende Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird. Wenn STEVENS derartig gereinigte Körper analysiert, so wird er ganz andere Resultate finden, als er in seiner Arbeit mitgeteilt hat; diese Resultate werden aber mit den von VERNEUIL und mir gefundenen im Einklang stehen.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1902.

Erklärung.

Herr Professor Dr. W. Borchers-Aachen übersendete der Redaktion dieser Zeitschrift eine Richtigstellung zu der Bd. 31, S. 389 befindlichen Anm. 1 in dem Aufsatze von R. Lorenz „Zur Elektrolyse geschmolzener Salze“ über deren Aufnahme in diese Zeitschrift eine Kontroverse entstanden ist. Um dem sachlichen Teil der Berichtigung von W. Borchers gerecht zu werden, wird hiermit Veranlassung genommen, selbst den, vielleicht nicht ganz glücklich gefafsten Wortlaut der erwähnten Anmerkung dahin zu berichtigen, dafs Herr Borchers auf die in der Anmerkung erwähnte Anfrage in seinem Briefe vom 21. März 1902 wörtlich geantwortet hat: „Zu meinem lebhaftesten Bedauern kann ich augenblicklich Ihrem Wunsche nicht entsprechen; da ich meine Notizen über die Litteraturstellen, auf Grund welcher ich meinen vorjährigen Bericht ausgeführt habe, nicht aufbewahrt habe. Ich müfste also die Arbeiten, und es sind einige darunter, welche sich bis auf die Zeit Bunsen's zurückdatieren, nochmals durchsehen; dazu habe ich aber beim besten Willen keine Zeit. Da ich jedoch mit der Bearbeitung der dritten Auflage meiner Elektrometallurgie und des anorganisch-technischen Teiles des Handbuches der Elektrochemie beschäftigt bin, so werde ich bei diesen Arbeiten Gelegenheit nehmen, die gewünschten Daten für Sie zu sammeln und Sie Ihnen zuzustellen. Jedenfalls findet sich aber auch in dem einen oder anderen Abschnitte der genannten Bücher Gelegenheit, auf diese Frage näher einzugehen und die diesbezüglichen Prioritätsfragen durch Litteraturbelege zu entscheiden.“ Auf die darauf wiederholte Anfrage von R. Lorenz „welche Lehrbücher und Berichte, sowie welche Bände des Jahr-

buches gemeint sind", antwortete Herr BORCHERS: „Schon auf Ihren Wunsch vom 18. d. M. hin habe ich mich in dem Schreiben vom 21. d. M. bereit erklärt, Ihnen die gewünschten Angaben zuzustellen, sobald ich Zeit dazu finde, dieselben zu sammeln. Die Wiederholung Ihres Ersuchens am 26. d. M. ist mir daher nicht recht verständlich; denn nachdem Sie mit Erscheinen des letzten Bandes des Jahrbuches mindestens ein halbes Jahr haben vergehen lassen, bis Sie die Sie interessierenden Fragen an mich stellten, kann ich die Angelegenheit doch unmöglich jetzt als so dringend ansehen, dafs ich die Erledigung zahlreicher älterer dringender Verpflichtungen beiseite schiebe, um sofort Ihres Winkes gewärtig zu sein. Meine Elektrometallurgie wird voraussichtlich noch im Herbste d. J. erscheinen und wenn nicht früher, so werden Sie spätestens dann in diesem Buche die Antwort auf Ihre Fragen finden."

Gerade der letzte Passus, worin Herr BORCHERS auf eine erst künftig erscheinende Auflage seines Buches verweist, mufste als eine Ablehnung einer persönlichen Antwort aufgefafst werden und gab Veranlassung zu der Schlufsfrage in der Anmerkung, warum derartige Kritiken so abgefafst werden, dafs die entsprechenden Litteraturstellen mehrere Male gesucht und gesammelt werden müssen?

Die Redaktion der Zeitschr. f. anorg. Chem.

RICHARD LORENZ.

Erklärung

zu dem persönlichen Angriff des Herrn Prof. LORENZ in dieser Zeitschrift Bd. **31**, S. 385.

Von H. DANNEEL.

Der Angriff, den Herr Prof. LORENZ an oben genannter Stelle gegen mich gerichtet hat, giebt mir das Recht an gleicher Stelle in gleichem Umfang und gleicher Tonart zu erwidern. Im Interesse der Zeitschrift für anorganische Chemie verzichte ich jedoch auf dieses Recht, da die Zeitschrift in ihrem für Originalarbeiten rein sachlichen Inhaltes gewidmeten Teil nach meiner Meinung nicht dazu da ist, solche persönlichen Zänkereien auszutragen. Ich bedaure deshalb das Vergehen von Herrn Prof. LORENZ sehr; ebenso thut es mir leid, dafs ich nicht ganz dazu schweigen kann, weil ich dann in den Verdacht kommen könnte, Herrn Prof. LORENZ recht zu geben.

Ad 2. Vermutend — und ich habe alle Ursache zu solcher Vermutung — dafs die Mehrzahl der Leser die Arbeit von Herrn Prof. LORENZ nicht gelesen hat, bitte ich die auf Seite 457 und 458 Bd. **25** dieser Zeitschrift fett, bezw. gesperrt gedruckten Absätze der LORENZ'schen Arbeit sowie das betr. Referat im Jahrbuch der Elektrochemie Bd. **7**, S. 228 zu lesen, sodann die Bemerkung von LORENZ in dieser Zeitschrift Bd. **31**, S. 385 damit zu vergleichen. Eine weitere Rechtfertigung meinerseits wird dann kaum noch nötig sein.

Ad 3. Das Fragezeichen, durch welches sich Herr LORENZ „belästigt" gefühlt hat, bezieht sich auf den ganzen Satz, nicht auf einige herauszusuchende Worte. Herr LORENZ hat übrigens recht mit seinem Ausdruck, denn jedes Fragezeichen sollte jeden Forscher belästigen, bis er es gelöst hat.

Ad 4. In der Bemerkung von Herrn LORENZ zu meinem Referat über die Arbeit von Herrn REINDERS handelt es sich um eine in

wenig liebenswürdiger Form kundgegebene Ansicht des Herrn Prof. Lorenz. Über Geschmackssachen zu disputieren ist aber stets verlorene Mühe, zumal wenn die Ansichten über die Richtigkeit wissenschaftlicher Deduktionen so weit auseinandergehen — ich möchte besonders betonen, dafs die experimentellen Teile der aus dem Züricher Laboratorium von Lorenz hervorgegangenen Arbeiten hier nicht in Frage kommen — wie die Referate im Jahrbuch der Elektrochemie zeigen und auch in dem demnächst erscheinenden 8. Band zeigen werden.

Schliefslich möchte ich bemerken, dafs die Bd. **31**, S. 386 stehende Bemerkung, „es ist unstatthaft, einem Autor Behauptungen unterzulegen und diese nachher als irrtümlich zu kritisieren" in Verbindung mit dem vorher von Herrn Prof. Lorenz Gesagten, eine Anschuldigung enthält, die stark an den Parlamentston gewisser europäischer Länder grenzt; ich habe solche Bemerkung von niemand, auch nicht von Herrn Prof. Lorenz trotz seiner offenbaren Erregtheit für möglich gehalten.

Dafs ich die allgemeinen Bemerkungen von Herrn Prof. Lorenz in seinem Angriff Satz für Satz für unrichtig halte, brauche ich demjenigen, der den Angriff gelesen hat, wohl nicht zu versichern. Es genügt mir, dafs Herr Prof. Lorenz auf anderem Wege von meiner Ansicht über die einzelnen Punkte Kenntnis erhalten hat. Im Im übrigen möchte ich bemerken, dafs ich für eine sachliche Polemik über die im Jahrbuch der Elektrochemie von mir geäufserten Ansichten sehr empfänglich bin, dafs ich aber auf jeden Angriff, der eine persönliche Färbung hat, entweder nicht oder nur im äufsersten Notfall, dann aber ohne Berührung der sachlichen Fragen reagieren werde.

Litteraturübersicht.

Analytische Chemie.

Die indirekte Wägung quantitativer Fällungen. Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Gewichtes einer Fällung, ohne sie von der Flüssigkeit, aus welcher sie gefällt ist, zu trennen, von R. W. THATCHER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 644 bis 668.)

Ist die Dichte des Bodenkörpers bekannt, so erhält man aus der Bestimmung der Dichte der Mischung und der Mutterlauge das Gewicht des Bodenkörpers. Befriedigende Genauigkeit wird sich nur für ziemlich schwere Niederschläge erreichen lassen. *A. Thiel.*

Weiteres über Normallaugen und Indikatoren in der Acidimetrie, von C. A. JUNGCLAUSSEN. (*Apoth.-Ztg.* **16,** 664—666.)

Die Schwierigkeiten, welche der Verfasser bei der Titration karbonathaltiger Alkalilaugen findet und zu vermeiden sucht, sind von anderen schon vor Jahren eingehend studiert und beseitigt worden. Der Verfasser möge die ausführliche Arbeit F. W. KÜSTER's (*Zeitschr. anorg. Chem.* **13,** 127—150) über den Gegenstand nachlesen. *A. Thiel.*

Bestimmung der in natürlichen Wässern gelösten Gase, von L. W. WINKLER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **40,** 523—533.)

Die Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl. von WILLIAM A. NOYES und L. LESLIE HELMER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 675—679.)

Während die Oxydation mit Königswasser schwankende Resultate giebt, und durch die Methode der Übertreibung als Schwefelwasserstoff mit Salzsäure nur etwa die Hälfte des vorhandenen Schwefels sich bestimmen läſst, giebt Auflösung mit Brom oder mit verdünnter, bromkaliumhaltiger Salpetersäure und Aufschlieſsen des Rückstandes mit Soda und Salpeter genauere Resultate. Nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak wird durch ein trockenes Filter gegossen, in einem aliquoten Teile des Filtrats die Fällung der Schwefelsäure vorgenommen. Letztere Komplikationen hätten sich leicht in bekannter Weise vermeiden lassen. *A. Thiel.*

Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs, von A. Gutbier. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2724—2726.)

Tellurverbindungen werden zweckmäſsiger, als durch schweflige Säure oder Traubenzucker, durch Hydrazinhydrat zu Tellur reduziert. *A. Thiel.*

Über die Bildung von Kohlenstoff bei der Elektrolyse von Ammoniumoxalatlösungen, von Hans Werner. (*Chem.-Ztg.* **25,** 792—793.)

Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum als Oxalate, von Ch. A. Peters. (*Amer. Journ. Science* [4] **12,** 216—224.)

Die Fällung und Trennung des Silbers auf elektrolytischem Wege, von W. H. Fulweiler und Edgar F. Smith. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 582—585.)

Zur Reduktion von Eisenoxydsalzen, von Gilbert T. Morgan. (*The Analyst* **26,** 225—227.)

Die längst bekannte und in der analytischen Chemie angewandte Thatsache, daſs die Reduktion der Ferriionen zu Ferroionen durch Zink viel rascher verläuft, wenn man das letztere in metallischer Berührung mit einer groſsen Oberfläche eines Metalls von sehr kleiner Lösungstension anwendet (Reduktion mit Zink in der Platinschale), wird für die Kombination Zink-Kupfer neu entdeckt. Gerade dieser Fall wird aber schon sehr vielfach, namentlich in der organischen Chemie, angewandt, indem man sich des „Zink-Kupferpaares", wie auch des „Aluminium-Quecksilberpaares" zum Zwecke energischer Reduktionswirkungen bedient. Der Verfasser läſst granuliertes Zink in der üblichen Weise aus einer Kupfersalzlösung fein verteiltes Kupfer niederschlagen, nimmt aber an, daſs hierbei eine Zink-Kupferlegierung (Messing?) entsteht. Ebenso unmöglich, wie diese letztere, ist die weitere Annahme, daſs diese „Legierung" — trotz der verminderten Konzentration des Zinks! — bei der Reduktion des Ferrisalzes eine gröſsere Reaktionsgeschwindigkeit bedinge.

Verfasser wendet sich dann gegen eine Mitteilung von Mitscherlich (*Journ. pr. Chem.* **86,** 3), wonach sich auf dem Zink Eisen niederschlagen soll, und weist nach, daſs dies bei Anwendung des Zink-Kupferpaares nicht eintritt. In neutraler Lösung können natürlich durch Entstehung basischer Eisensalze bezw. Hydroxyde Verluste an Eisen entstehen. Aus elektrochemischen Gründen ist nach den Erfahrungen am Zink-Kupferpaare auch bei Anwendung reinen Zinks eine Ausfällung von metallischem Eisen in saurer Lösung höchst unwahrscheinlich. *A. Thiel.*

Über den qualitativen Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt, von Hugo Ditz. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14,** 894—897.)

Das Nickelion bildet ebenso, wie das Kobaltoion mit Tartratanionen Komplexe. Aus diesen wird durch Kaliumchromat Kobalt überhaupt nicht, Nickel erst bei weitgehender Verdünnung in der Wärme als basisches Chromat gefällt (Analogie zu den Cyankomplexen).

Einmal vorhandener Chromatniederschlag wird beim Kobalt durch Seignettesalz gelöst, beim Nickel nicht. Das basische Chromat des Nickels zeigt also ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie das Sulfid. *A. Thiel.*

Die elektrolytische Bestimmung des Molybdäns, von LILY GAVIT KOLLOCK und EDGAR F. SMITH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 669 bis 671.)

Apparate und Hilfsmittel.

Modifizierter Goochtiegel, von W. C. HERAEUS. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1 923.)

Ein Platingoochtiegel mit festgebranntem Platinmoor an Stelle der Asbestschicht. *A. Thiel.*



Experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wässeriger Natronlauge.

Von

FRANZ PLZÁK.

Mit 11 Figuren im Text.

Bei Anlafs der Bestimmung der Zersetzungsspannung einiger organischen Verbindungen in alkalischer Lösung, welche ich auf Veranlassung von Herrn Professor LORENZ im hiesigen elektrochemischen Laboratorium zu untersuchen begann, stellte sich die Notwendigkeit heraus, die anodischen Zersetzungspunkte von reiner Natronlauge, insbesondere in Rücksicht auf die Versuchsanordnung eines genaueren Studiums zu unterwerfen. Bekanntlich hatte NERNST mit seinen Schülern GLASER, BOSE und WOHLWILL die anodischen Zersetzungspunkte der Natronlauge angegeben; sie fanden zwei Knickpunkte; der niedrigere, gegen die Wasserstoffelektrode gemessen, liegt bei 1.08 Volt, der höhere bei 1.67 Volt. Von diesen Forschern sind ersterer den O''-Ionen, letzterer den OH'-Ionen zugeschrieben. Sie haben als „Arbeitselektrode" eine grofse platinierte Platinplatte, als „Versuchselektrode" eine kleine Platinspitze benutzt. GLASER[1] hat die Spannung bei seinen Versuchen sprungweise erhöht und die Ablenkung des Galvanometers nach bestimmten kleinen Zeitabschnitten (20, 30 bezw. 60 Sekunden) abgelesen. BOSE[2] hat als „Arbeitselektrode" bei der Bestimmung der anodischen Zersetzungspunkte eine Wasserstoffelektrode (platinierte Platinplatte mit Wasserstoff gesättigt) benutzt und die Spannung mittels einer der KOHLRAUSCH'schen Brückenwalze ähnlichen Walze kontinuirlich geändert.

Bei der Wiederholung der Versuche zu oben erwähntem Zwecke

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 4 (1898), 355.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 4 (1898), 153.

zeigte es sich, dafs es vielfach nicht möglich war, bei einer und derselben Versuchsanordnung nur durch Variation der Empfindlichkeit des strommessenden Galvanometers die von der Theorie geforderten zwei Knickpunkte zu bekommen, denn man erhielt je nachdem, entweder nur einen oder den anderen. Bei anderer Versuchsanordnung traten dann zwei Knickpunkte hervor, allein die Lage des OH'-Punktes war verschieden von dem von NERNST und seinen Schülern angegebenen und auch verschieden von den nach oben erwähnten Versuchsanordnungen erhaltenen. Es handelte sich also besonders darum, die Verhältnisse zu finden, unter welchen die Abscheidung des O''- und OH'-Ions an der Anode am schärfsten zu beobachten ist. Dabei zeigte es sich, dafs dieses davon abhängt, mit was für verschiedenen Elektroden gearbeitet wird. Insgesamt kamen in Verwendung einmal als Wasserstoffelektrode eine blanke Platinplatte, ferner eine platinierte Platinplatte; auch die Platinspitze, welche als Anode diente, wurde einmal blank, ferner platiniert angewendet. Die als Wasserstoffelektrode dienende Platinplatte hatte eine Oberfläche von 15 cm^2, dagegen wurde die Spitze aus einem haardünnen Platindrahte von 0.08 mm Durchmesser und nur 4 mm Länge hergestellt. Die Platinierung der Elektroden geschah mit einer 3 °/₀ wässerigen Platinchloridchlorwasserstofflösung unter Zufügen von 0.025 °/₀ Bleiacetat mit einer Stromdichte von 0.1 Amp. nach LUMMER und KURLBAUM; die Elektroden wurden nach der Platinierung kathodisch reduziert und dann in starker Salpetersäure ausgekocht. Es ergab sich bei den von mir angewendeten Elektroden stets die Eigentümlichkeit, dafs die platinierte Elektrode gegen die blanke Elektrode sowohl in normaler Natronlauge, als auch in normaler Schwefelsäure ein Potential zeigte, das durchaus andauernd war und nicht weggebracht werden konnte. Wenn man die beiden Elektroden, ohne sie mit Wasserstoff zu sättigen, in einem Elektrolyten gegenüberstellt, so ist das Potential unregelmäfsig. Sättigt man hingegen in dem System platinierte Elektrode — Elektrolyt — blanke Elektrode beide Elektroden anhaltend mit Wasserstoff, so wird das Potential gröfser und konstant, und es fand kein Ausgleich statt. Um sich zu überzeugen, dafs die Ursache davon wirklich in der verschiedenen Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche liegt, und um auch die Gröfse dieses Potentiales möglichst genau bestimmen zu können, wurden aus demselben Stück Platinblech zwei gleich grofse Elektroden hergestellt und beide behufs Reinigung ganz gleichermafsen behandelt. Die Elektroden wurden

in konzentrierter Kalilauge ausgekocht, hierauf mit Wasser gründlich abgewaschen, dann in konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht, abermals mit Wasser gewaschen und endlich in verdünnter Salpetersäure ausgekocht und abermals sorgfältig ausgewaschen. Nun wurde die eine von den beiden, genau wie oben angeführt, platiniert. Diese Elektroden wurden dann in zwei mit einem Heber verbundenen Glascylinder gebracht; beide Cylinder wurden mit gut schliefsenden Gummistopfen, durch welche je ein Gaszuleitungs- und ein Gasableitungsrohr ging, verschlossen. Die Enden der Gasableitungsrohre tauchten zum Abschlufs der Luft in ein kleines Gefäfs mit destilliertem Wasser.[1] Dann wurde die Luft aus dem ganzen Apparate durch Wasserstoff verdrängt, und die Gröfse des Potentiales durch die Kompensationsmethode bestimmt, während der Messung wurde Wasserstoff durch die Flüssigkeit in kleinen Blasen strömen gelassen. Der Strom ging im Elektrolyten von der platinierten Elektrode zu der blanken, und zwar betrug die E.K. der vorhandenen Kette 0.61 bis 0.63 Volt, wenn die Glascylinder mit normaler Natronlauge gefüllt wurden, in normaler Schwefelsäure dagegen nur 0.22 Volt. Die so entstehende elektromotorische Kraft stellte sich nach etwa 1 Stunde konstant ein, und wurde dann 2 Stunden lang weiter beobachtet, wobei sie sich nicht veränderte. Herr Professor Lorenz hat die weitere Untersuchung dieser elektromotorischen Kraft Herrn Jarkowski übergeben; derselbe hat die entsprechende elektromotorische Kraft nunmehr schon ca. 6 Wochen lang ungefähr konstant erhalten können, und wird später darüber Mitteilung machen.

Aus den oben angeführten Gründen erklärt es sich, dafs in der vorliegenden Arbeit notwendigerweise verschiedene Resultate erhalten werden mufsten, je nachdem die beschriebenen blanken oder platinierten Elektroden angewendet wurden. Dieses Verhalten hat sich aber erst später herausgestellt, so dafs bei dem systematischen Suchen nach den verschiedenen Ursachen der verschiedenen Resultate der Zersetzungsspannung auch noch andere Faktoren berücksichtigt wurden. So wurde auch versucht, ob die Gröfse des Widerstandes oder die Form des elektrolytischen Troges einen Einflufs auf die Genauigkeit der Bestimmung der Zersetzungsspannung hat. Es wurden Versuche durchgeführt einerseits in dem Bose'schen Gefäfse mit der angeschmolzenen Glasspirale[2] andererseits wurden

[1] Siehe die Abbildung in der Arbeit von E. Müller, *Zeitschr. Elektrochem.* 8 (1902), 428. Fig. 152.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 5 (1898), 153.

die Elektroden in Glascylinder, welche mit einem Heber verbunden waren, gebracht, so wie dieses oben beschrieben ist. Die Versuchsanordnung war im übrigen folgende. Die Spannung wurde sprungweise erhöht, nicht also kontinuierlich, wie es Bose (l. c.) angewendet hat. Die Ablesung des Ausschlages des Galvanometers geschah erst dann, wenn dieser ganz konstant blieb, was oft eine halbe Stunde oder auch länger dauerte; besondere Versuche legten unzweifelhaft klar, dafs, wenn man in gewissen kleinen Zeitabschnitten, z. B. je nach 5 Minuten, die Ablesungen macht, sich die Kurven ganz anders gestalteten, als wenn man bis zum vollständigen Stehenbleiben des Galvanometers wartet. Es wurde daher bei den definitiven Versuchen, was nochmals ausdrücklich betont sei, durchaus mit der Ablesung gewartet, bis das Galvanometer (also der Reststrom) konstant geworden ist. Insbesondere vor dem Zersetzungspunkte stellt sich das Galvanometer sehr langsam ein.

Als Voltmeter und Ampèremeter diente ein Edelmann's d'Arsonval-Spiegelgalvanometer von der Empfindlichkeit:

$$J = 8.4 \cdot 10^{-9},$$

die Schaltung war folgende:

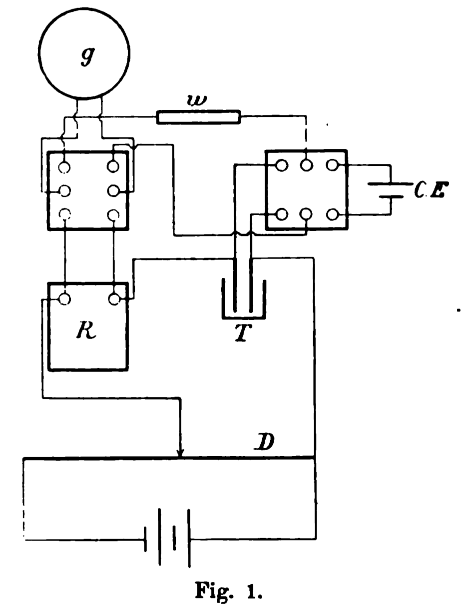


Fig. 1.
G = Galvanometer; W = Graphitwiderstand; R = Stöpselrheostat; T = elektrolytischer Trog; CE = normal Clarkelement; D = Gefälledraht.

Es wurden also zuerst zwei parallele Versuche mit einer platinierten Kathode und blanken Anode in $^1/_{10}$ norm. Natronlauge durchgeführt, der eine im Bose'schen Gefäſse von einem Widerstande von 4128 Ohm, bei dem zweiten Versuche wurden die Elektroden in zwei Glascylinder, welche mit einem Heber verbunden wurden, gebracht; dieses Gefäſs mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge gefüllt, hatte einen Widerstand von 1100 Ohm. Bei beiden Versuchen wurden beide Elektroden mit Wasserstoff bespült.

1. Versuch im Bose'schen Gefäſse:

a)		b)	
e in Volt	*i* in 8.4×10^{-9} *A*	*e* in Volt	*i* in 8.4×10^{-9} *A*
0.695	−64.5	0.210	−81
0.800	+18	0.500	−50
0.900	12	0.705	−6
1.005	6	0.800	+1
1.065	4	0.905	1.7
1.155	4	1.021	1.7
1.350	5.5	1.090	2
1.500	11	1.205	2
1.555	15	1.402	2
1.605	22	1.501	2
1.702	98	1.560	2.5
1.800	345	1.603	3.2
		1.700	23.8
		1.804	100
		1.911	226

Fig. 2.

2. Versuch in den Glascylindern durchgeführt; sonst die Bedingungen dieselben wie beim vorigen Versuche.

a)		b)	
e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A	e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A
0.315	−25	0.224	−16
0.371	+8	0.575	−7
0.525	26	0.642	+4.3
0.659	68	0.702	31
0.695	70	0.809	26.8
0.857	53	0.901	11.2
1.030	15	1.010	6
1.085	12	1.080	3
1.150	10	1.280	3
1.278	8	1.415	3
1.400	8	1.618	5
1.525	11	1.667	7.5
1.634	14.5	1.729	25
1.677	17	1.778	39
1.781	40		
1.875	105		

Fig. 3.

Ein Unterschied zwischen den beiden erwähnten Gefäßsen wurde unter den gleichen Bedingungen darin gefunden, daſs die Kurve beim Versuche in den Glascylindern in viel ausgeprägterem Maſse bei 0.6 Volt steil ansteigt und dann wieder abfällt, während dieses

bei dem Versuche im Gefäfse von Bose nur sehr wenig zum Ausdruck kommt.

Definitive Versuche.

Wie schon erwähnt, zeigte sich die Zersetzungsspannung bei den vorläufigen Versuchen in allererster Linie davon abhängig, ob die Elektroden blank oder platiniert waren, und zwar zeigte sich dieses sowohl an der Anode, wie auch an der Kathode. So z. B. erhielt man nicht die gleiche Zersetzungskurve an einer blanken Spitze, wenn eine blanke oder eine platinierte, mit Wasserstoff beladene Platte gegenüber stand. Geringe Differenzen schienen hervorzutreten, je nachdem die Spitze mit Wasserstoff bespült ist oder nicht, während das Gefäfs, wie oben gezeigt, von geringerem Einflusse war.

Bei den vorläufigen Versuchen war auch die Konzentration der Natronlauge von 10fach norm. bis $^1/_{25}$ norm. variiert worden, ohne dafs jedoch hier ein besonderer Einflufs zu bemerken wäre; nur tritt hier selbstverständlich die Erhöhung oder Erniedrigung der Knickpunkte entsprechend dem kleineren oder gröfseren Dampfdrucke der Lösung auf.

Die definitiven Versuche bezogen sich ausschliefslich auf die Feststellung des Einflusses der Platinierung oder Nichtplatinierung und der Bespülung mit Wasserstoff. Sie wurden alle übereinstimmend in dem Gefäfse von Bose und mit normaler Natronlauge und unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Bei den einzelnen Versuchen wurde die grofse Kathode immer mit Wasserstoff beladen, die Anode immer bei einem Versuche auch mit Wasserstoff bespült, beim zweiten blofs ohne Wasserstoff gelassen.

Die Elektroden wurden dann in folgender Weise kombiniert:

A. Anode: blanke Spitze:

1. Kathode blanke Platinplatte, Anode ohne Wasserstoff bespült.
2. Kathode blanke Platinplatte, Anode mit Wasserstoff bespült.
3. Kathode platinierte Platinplatte, Anode ohne Wasserstoff bespült.
4. Kathode platinierte Plattinplatte, Anode mit Wasserstoff bespült.

B. Anode: platinierte Spitze:

5. Kathode platinierte Platte, Anode ohne Wasserstoff bespült.
6. Kathode platinierte Platte, Anode mit Wasserstoff bespült.
7. Kathode blanke Platte, Anode ohne Wasserstoff bespült.
8. Kathode blanke Platte, Anode mit Wasserstoff bespült.

Der Widerstand des elektrolytischen Troges wurde bei jeder Kombination möglichst genau bestimmt, um die Korrektion (das Glied iw) berechnen zu können wenigstens soweit dies möglich ist, ohne den Widerstand während des Stromdurchganges zu bestimmen. Bei jeder Kombination wurden wieder einige Messungen bei verschiedenem Vorschaltwiderstande vor dem Galvanometer durchgeführt, um so durch Variation der Empfindlichkeit die Knicke möglichst scharf zu bekommen.

1. Beide Elektroden blank; nur Kathode mit Wasserstoff bespült.

a)		b)		c)	
e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$
0.829	2.2	0.344	1	0.434	2
0.901	3.2	0.537	1.7	0.735	2
1.017	7.5	0.730	2	0.909	2
1.055	10.5	0.909	3.3	1.064	2
1.086	14	0.986	4.6	1.107	2
1.163	29	1.065	8	1.307	3
1.275	100	1.140	18	1.374	3.5
		1.274	46	1.449	4.8
		1.465	88	1.557	7.3
				1.638	9.2
				1.665	10
				1.758	13.5
				1.946	21

Aus diesen Versuchen resultieren Kurven (siehe Fig. 4), welche nur einen Knickpunkt zeigen, und zwar bis 1.10—1.11 Volt; nach dem Abziehen des Gliedes iw, welches 0.02 Volt beträgt, liegt der Zersetzungspunkt bei 1.08—1.09 Volt. Eine zweite Beugung zwischen

1.6—1.7 Volt ist auch bei dem kleinsten Vorschaltswiderstande (Kurve *c*) nicht ersichtlich.

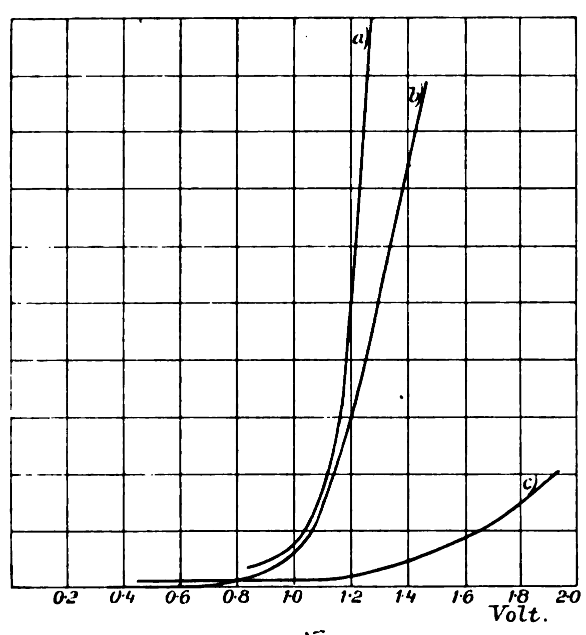


Fig. 4.

2. Beide Elektroden blank und beide mit Wasserstoff bespült.

a)		b)		c)	
e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$
0.246	8	0.352	−0.3	1.145	1
0.480	8.5	0.694	0	1.285	1.5
0.723	9	0.803	0	1.438	2.3
0.888	9.5	0.890	0	1.551	4
1.023	13	0.971	0.5	1.624	5.3
1.064	18	1.028	0.8	1.660	6
1.171	60	1.096	1	1.722	7.5
1.302	171	1.136	1.8	1.785	9
		1.241	4	1.837	10.5
		1.362	10		
		1.515	26		
		1.630	42.3		
		1.659	47		
		1.785	68		
		1.924	100		

Die Kurven, welche aus diesen Versuchen resultieren (siehe Fig. 5), unterscheiden sich nicht von denjenigen in der Fig. 4. Auch hier fehlt die Biegung zwischen 1.6—1.7 Volt.

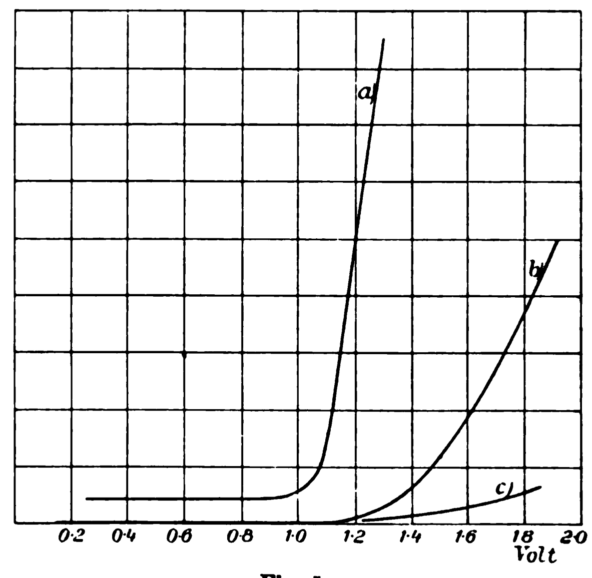


Fig. 5.

3. Kathode platiniert, Anode blank; nur Kathode mit Wasserstoff bespült.

a)		b)	
e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A	e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A
0.200	−77	0.202	−32
0.510	−82	0.513	−30
0.600	−74	0.710	−6.2
0.710	−24.5	0.811	+0.5
0.805	−1.5	0.905	2
0.910	+1	1.012	2
1.030	1.7	1.075	2
1.060	1.7	1.160	2.2
1.103	1.9	1.255	2.3
1.205	2.3	1.401	2.6
1.495	5	1.500	3
1.610	11.5	1.610	6
1.692	29	1.702	15.5
1.806	100	1.810	57

Diese Kurven (siehe Fig. 6) zeigen eine Biegung bei 0.6 Volt, was dem Potential der Kette Pt platiniert | norm. Natronlauge | Pt blank entspricht. Eine zweite Biegung liegt bei 1.68 Volt; bei 1.08 Volt konnte kein Knick, selbst beim gröfsten Vorschaltwiderstande und bei der gröfsten Empfindlichkeit des Galvanometers wahrgenommen werden.

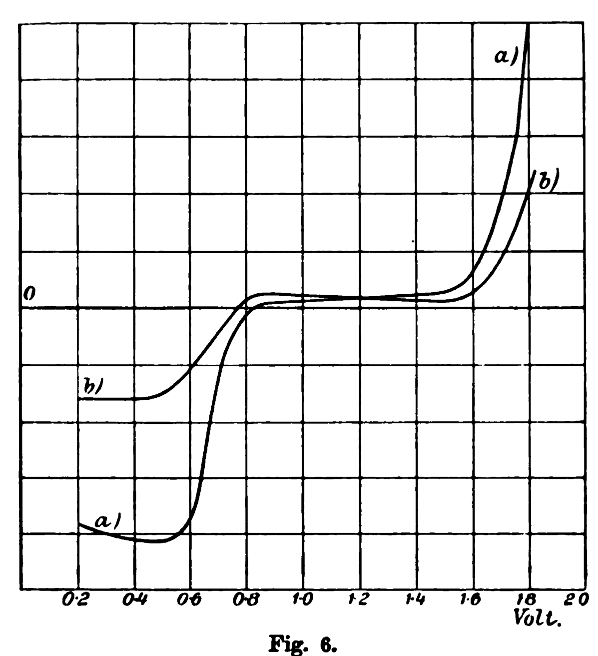


Fig. 6.

4. Kathode platiniert, Anode blank; beide Elektroden mit Wasserstoff bespült.

e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A	e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A
0.227	−30	1.151	8.5
0.378	−26	1.208	8.7
0.481	−22	1.275	8.9
0.527	−19	1.424	9.7
0.606	−10	1.556	16
0.693	+1	1.669	80
0.775	6	1.703	155
0.853	7	1.740	190
0.949	7.8	1.779	213
1.014	8	1.851	230
1.059	8.2		

Das Resultat (siehe Fig. 7) ist beinahe gleich wie beim vorigen Versuche, nur ist hier die Biegung bei 1.67 Volt viel schärfer.

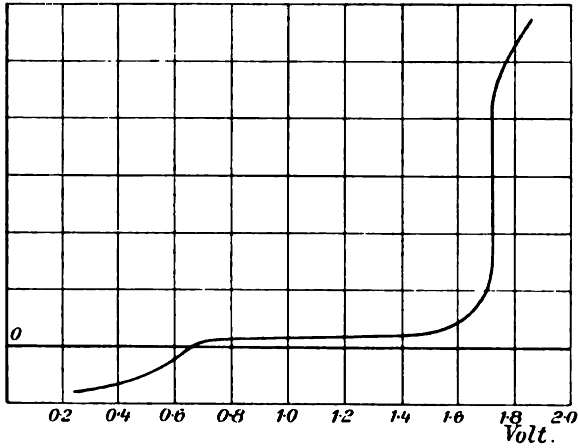


Fig. 7.

Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich, dafs bei Anwendung einer blanken Platinspitze als Anode immer nur ein Zersetzungspunkt zu beobachten ist, und zwar liegt dieser, je nachdem die Kathode blank ist, bei 1.08—1.09 Volt, wenn sie aber platiniert ist, bei 1.67—1.68 Volt.

Bei folgenden Versuchen wurde eine platinierte Platinspitze als Anode angewendet.

5. Beide Elektroden platiniert, nur Kathode mit Wasserstoff bespült.

a)		b)	
e in Volt	*i* in $8.4 \times 10^{-9} A$	*e* in Volt	*i* in $8.4 \times 10^{-9} A$
0.338	−27	0.308	−3.2
0.425	−25.3	0.479	−3
0.575	−18.3	0.605	−2.1
0.750	−11.7	0.776	−1
0.918	−5	0.908	−0.6
1.002	+8	1.072	+1.7
1.062	9	1.175	2.3
1.095	9	1.329	3.3
1.150	11.5	1.447	6
1.210	16	1.579	8
1.378	34	1.651	15
1.451	43	1.700	19
1.554	59	1.829	31
1.609	72	1.987	48
1.669	124		
1.780	215		

Die Kurve (siehe Fig. 8) zeigt zwei Knickpunkte; der eine liegt bei 1.095 Volt bezw. nach Abziehen des Gliedes iw bei 1.075 Volt, der zweite liegt bei 1.55—1.56 Volt bezw. bei 1.53—1.54 Volt.

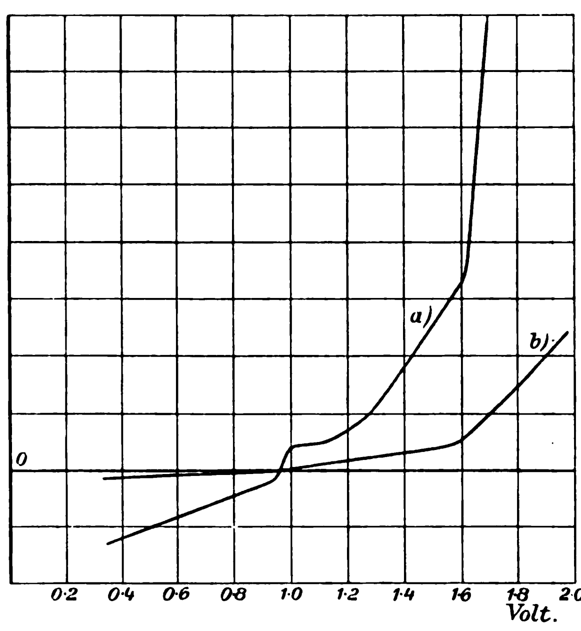


Fig. 8.

6. Beide Elektroden platiniert und beide mit Wasserstoff bespült.

a)		b)	
e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$
0.311	96.5	0.264	15.7
0.541	115	0.416	16
0.726	131	0.536	16.4
0.872	148	0.688	17.3
0.990	150	0.861	20
1.078	150	0.992	20
1.150	139	1.079	20
1.265	79	1.166	18.5
1.350	62	1.250	15
1.420	61	1.314	11
1.512	66	1.394	7.8
1.596	91	1.488	8
1.667	128	1.591	10
1.732	162	1.658	13.3
1.799	215	1.723	18
1.869	290	1.775	26
		1.906	57

Die Kurven (siehe Fig. 9) zeigen bei 1.08 Volt plötzlich eine Abnahme der Stromstärke und ungefähr bei 1.53 Volt beginnt wieder die Kurve zu steigen; der Knickpunkt bei 1.08 Volt ist hier also sozusagen negativ. Etwas ähnliches hat auch Bose (l. c.) bei der Elektrolyse von Oxalsäure beobachtet und erklärt dieses durch einen Mangel an Ionen an der Anode; Garrard[1] dagegen erklärte diese Erscheinung durch den Übergangswiderstand, welcher durch das Anhäufen der Produkte der Elektrolyse an den Elektroden verursacht wird.

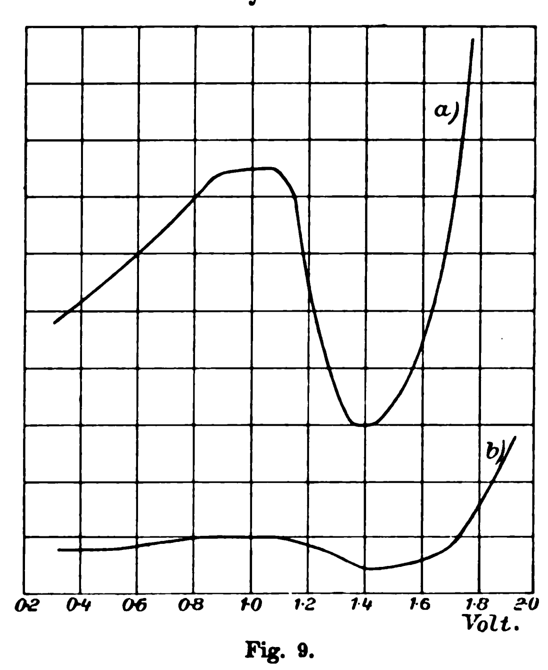


Fig. 9.

7. Kathode blank. Anode platiniert; nur Kathode mit Wasserstoff bespült.

a)				b)	
e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$
0.251	−65	0.222	−10.5	0.964	65
0.418	+13	0.446	+4.2	1.012	92
0.637	48	0.565	4	1.066	122
0.751	74	0.687	5	1.127	165
0.820	91	0.829	12	1.209	214
0.860	100	0.860	14	1.301	288
0.924	200	0.921	38	1.427	377

[1] *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 290.

c)

e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$	e in Volt	i in $8.4 \times 10^{-9} A$
0.266	−0.8	1.345	16.3
0.412	−0.5	1.436	21
0.564	−0.1	1.541	27
0.689	0	1.597	30.5
0.819	0	1.671	35
0.909	1	1.743	39.9
0.990	3	1.830	46
1.042	4	1.936	53.2
1.091	5.6	2.063	60
1.147	7.7	2.193	71.7
1.261	12.6	2.350	82.7

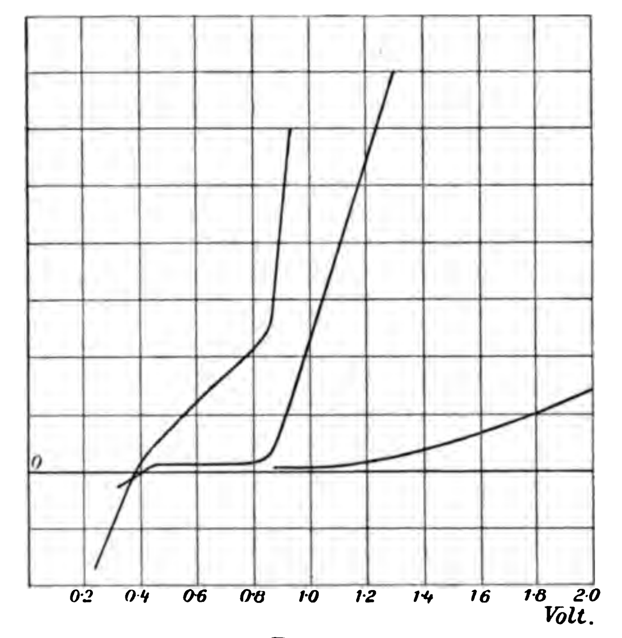


Fig. 10.

Die Kurven (siehe Fig. 10) zeigen nur einen scharfen Knickpunkt bei 0.87 Volt, hingegen ist eine kleine Biegung bei 0.4 Volt erkennbar.

8. Kathode blank, Anode platiniert; beide Elektroden mit Wasserstoff bespült.

Die resultierenden Kurven (siehe Fig. 11) zeigen einen Knickpunkt bei 0.90—0.91 Volt, also etwas höheren als beim vorigen Versuche, wo die Anode ohne Wasserstoff war; die kleine Biegung bei 0.4 Volt ist auch wiederum vorhanden.

a)		b)	
e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A	e in Volt	i in 8.4×10^{-9} A
0.271	8	0.272	−0.2
0.416	13	0.417	1
0.635	12	0.694	1
0.762	12	0.822	1
0.913	18	0.887	1
0.960	34	0.911	1
0.988	45	0.960	2.3
1.030	59	0.992	4
1.077	82	1.077	8
1.092	94	1.205	14
1.256	170	1.409	24
1.359	224	1.516	30
1.454	287	1.588	35
1.555	355	1.644	38.5
		1.678	41
		1.758	48.5
		1.932	61
		2.062	68

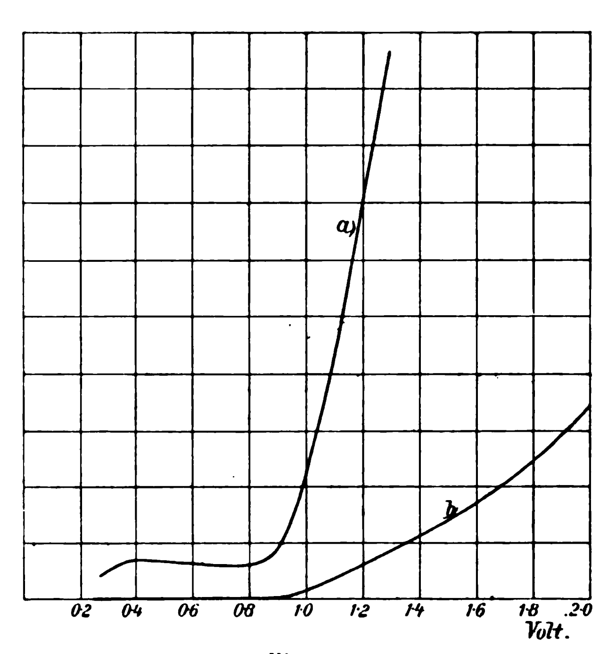


Fig. 11.

Resultate.

Alle Resultate lassen sich in folgende Tabelle zusammenstellen.

Kathode[1]	Anode	Zersetzungspunkt bei
blank	blank ohne Wasserstoff	1.08—1.09 Volt
blank	blank mit Wasserstoff	1.08 Volt
platiniert	blank ohne Wasserstoff	1.68 Volt
platiniert	blank mit Wasserstoff	1.67 Volt
platiniert	platiniert ohne Wasserstoff	1.075 Volt und 1.53—1.54 Volt
platiniert	platiniert mit Wasserstoff	1.08 Volt auf fallender Kurve und 1.53 Volt
blank	platiniert ohne Wasserstoff	0.87 Volt (0.4 Volt)
blank	platiniert mit Wasserstoff	(0.4 Volt) 0.90—0.91 Volt

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daſs man die erhaltenen Kurven in zwei Charaktere einteilen kann; erstens in solche mit einem Knickpunkte, zweitens mit zwei Knickpunkten. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daſs die Kurven mit einem Knickpunkte erhalten werden, wenn die Anode blank ist (und zwar sowohl wenn sie mit als ohne Wasserstoff bespült ist). Die Kurven mit zwei Knickpunkten werden erhalten, wenn die Anode platiniert ist (hierbei ist die Bespülung mit Wasserstoff von einigem Einflusse, der unten weiter besprochen wird). Bei den Kurven mit einem Knickpunkte ist die Lage desselben bei den vorliegenden Versuchen davon abhängig gewesen, ob die Kathode blank oder platiniert ist; im ersteren Falle liegt der Knickpunkt bei 1.08—1.09 Volt (Korr.), im letzteren Falle bei 1.67—1.68 Volt (Korr.). Diese Zahlen scheinen in bester Übereinstimmung zu stehen mit den von Nernst und seinen Schülern angegebenen Zersetzungsspannungen für die O''-Ionen und für die OH'-Ionen, welche von ihnen genau mit den gleichen Zahlen angegeben werden.

Diese Werte stimmen hingegen gar nicht mit dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate an der platinierten Anode, bei deren Anwendung, wie schon erwähnt, die Kurven mit dem doppelten Knicke erhalten werden. Es wird daher in folgendem eine andere Deutung der Resultate versuchsweise durchgeführt.

Betrachten wir zunächst die Kurven, welche erhalten wurden in dem Systeme Kathode platiniert — Natronlauge — Anode platiniert. Weil, wie oben bereits wiederholt auseinandergesetzt, zwischen

[1] Die Kathode ist immer mit Wasserstoff bespült.

den beiden platinierten Elektroden (im Gegensatze zur platinierten und blanken) kein Potential auftritt, müssen diese Kurven als die einfachsten und einwandsfreiesten betrachtet werden. In diesen Kurven finden sich aber übereinstimmend zwei Knickpunkte, nämlich bei 1.08 Volt und bei 1.53 Volt; diese beiden Knickpunkte können der Entladung der O''-Ionen und OH'-Ionen zugeschrieben werden.

Die übrigen Resultate lassen sich in folgender Weise deuten:

1. In dem System Kathode blank — Natronlauge — Anode blank bekommt man den Zersetzungspunkt 1.08 Volt; derselbe ist (im Anschlusse an die Ansichten von Nernst) den O''-Ionen zuzuschreiben.

2. Das System Kathode platiniert — Natronlauge — Anode blank ergiebt den Zersetzungspunkt 1.68 Volt; nun herrschte aber bei den vorliegenden Versuchen zwischen der platinierten und der blanken Elektrode eine Spannungsdifferenz von 0.62 Volt, welche erst auskompensiert werden mufste. Zieht man diese in Rücksicht, indem man sie von dem erhaltenen Zersetzungspunkte subtrahiert, so ergiebt sich 1.68—0.62 = 1.06 Volt; dieser Wert fällt nahezu mit dem unter 1. mit Hilfe der blanken Kathode gefundenen Werte zusammen, und es ist nicht ausgeschlossen, dafs bei dem vorliegenden Versuche dieser Knickpunkt trotz seiner scheinbaren Übereinstimmung mit dem von Nernst und seinen Schülern angegebenen OH'-Punkte doch nichts anderes als der Sauerstoffpunkt gewesen sei. Durch diese Annahme verschwindet auch die gewifs befremdliche Erscheinung, dafs das Herauselektrolysieren der O''- oder OH'-Ionen an der Anode abhängig sein sollte davon, ob die Kathode blank oder platiniert ist.[1]

3. Das System Kathode platiniert — Natronlauge — Anode platiniert ergiebt zwei Zersetzungspunkte, 1.08 Volt für die O''-Ionen und 1.53 Volt für die OH'-Ionen. Wenn aber bei diesem Systeme auch die Anode mit Wasserstoff bespült ist, so beginnt die Kurve bei 1.08 Volt plötzlich zu sinken, was nicht der Fall ist, wenn die Anode ohne Wasserstoff ist; diese Erscheinung, wie früher schon erwähnt wurde, kann man durch den Übergangswiderstand erklären.

4. Das System Kathode blank — Natronlauge — Anode plati-

[1] Le Blanc und J. Brode, *Zeitschr. Elektrochem.* 8, 706, behaupten freilich einen solchen Zusammenhang: „Man darf eben nicht glauben, dafs bei Wahl einer grofsen Kathode jeder Zersetzungspunkt eo ipso anodisch und bei grofser Anode kathodisch ist.“

niert ergiebt einen scharfen Zersetzungspunkt, welcher bei ca. 0.9 Volt liegt, und eine unscharfe, wenig ausgesprochene, eben gerade bemerkbare kleine Biegung bei ca. 0.4 Volt. Bei diesem Systeme ist wiederum die bei den verwendeten Elektroden aufgetretene Spannung (diesmal in umgekehrter Richtung) zu berücksichtigen. Sie ist zu den gefundenen Zersetzungspunkten zu addieren; es ergiebt sich daher ca. 0.4 + 0.62 = ca. 1.02 Volt, und ca. 0.9 + 0.62 = ca. 1.52 Volt; diese beiden Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen im System 3. gefundenen, und entsprechen also dem O''- und OH'-Punkte.

Erwähnt sei noch, dafs in der Arbeit von Bose[1] derartige Differenzen zwischen der platinierten und blanken Elektrode, wie dieselben im vorliegenden Falle ausgebildet waren, nicht angegeben sind. Ob diese Differenzen bei den angewendeten zahlreichen Elektroden zufällige waren, oder im Wesen der Platinierung überhaupt begründet sind, darüber giebt die vorliegende Arbeit keine Auskunft, vielmehr mufs dies einem weiteren speziellen Studium vorbehalten bleiben. In den Abhandlungen von Glaser, Bose und Wohlwill sind in Bezug auf die anodische Polarisation von Kali- bezw. Natronlauge keine Kurven angegeben, in denen zwei Knickpunkte zu sehen sind. Sie scheinen die gleichzeitige Existenz derselben in diesem Fall als durch blofse Analogie bestätigt angenommen zu haben. Hingegen ist in der Abhandlung von Nernst[2] Fig. 3 der Hydroxylknick von Kalilauge neben dem Sauerstoffknick in einer Kurve gezeichnet und bei 1.68 Volt angegeben, während er sich nach der vorliegenden Arbeit in den Kurven, welche zwei Knickpunkte gleichzeitig aufweisen, bei 1.52 bis 1.53 Volt findet.

Diese Arbeit wurde im Sommersemester 1901/1902 im elektrochemischen Institute des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich durchgeführt.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Lorenz, sowie dessen Assistenten, Herrn N. T. M. Wilsmore, meinen innigsten Dank zu sagen für die erfolgreiche Unterstützung, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit haben zu teil werden lassen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 701.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1547.

Zürich, Elektrochem. Laboratorium d. eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1902.

I. Über das Wesen des metallischen Zustandes.*

Von

H. Erdmann.

Die ältere Anschauung, welche den Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen oder festen Zustand als unter allen Umständen mit einer Assoziation oder Vergröfserung des Molekulargewichtes verbunden auffafste, darf wohl als endgültig überwunden gelten. Die meisten Chemiker werden daher heute einer Betrachtung über die Molekulargröfse fester Körper vorurteilslos gegenüberstehen. Tritt man in dieser Weise an die Frage nach dem Molekulargewicht der Metalle heran, so ist wieder die einfachste Annahme die, dafs es mit dem Molekulargewicht der Metalldämpfe übereinstimmt. Alle im Gaszustande untersuchten Metalle[1] zeigen aber einatomige Moleküle und zu dem gleichen Ergebnis hat bezüglich einer weit vollständigeren Reihe von Metallen die kryoskopische[2] und die tonometrische[3] Methode geführt. „Somit existieren die Metalle in ihren Lösungen in demselben Verteilungszustande wie in ihren Dämpfen, d. h. im Zustande der Atome."[4]

Bereits vor zehn Jahren habe ich gelegentlich einer Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten Werner von Siemens'[5] darauf hingewiesen, dafs die Ergebnisse dieser Arbeiten von grundlegender Bedeutung für die Erkenntnis des metallischen Zustandes werden

---

* Die folgenden fortlaufend mit römisch I bis VII bezeichneten Abhandlungen sind Mitteilungen aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Berlin.

[1] Vergl. bezüglich der Alkalimetalle, A. Scott, *Proc. Royal Soc. Edinburg* 1887, 400 und V. Meyer, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 267.

[2] Heycock und Neville, *Journ. Chem. Soc.* **1890**, 376; *Proc. Chem. Soc.* **1890**, 158.

[3] Ramsay, Tammann 1899.

[4] Raoult, die chemischen Ergebnisse der Kryoskopie und der Tonometrie, *Ann. l'Univ. Grenoble* **13** (1901), 173—189; in wörtlicher Übersetzung: Naturwissenschaftliche Rundschau **1901**, 432.

[5] *Zeitschr. für Naturwissenschaften* **65** (1892), 379—396.

müssen, wenn man sie mit den oben erwähnten Thatsachen unter einheitlichem Gesichtspunkte zusammenfafst. Von der Anschauung ausgehend, dafs die elektrischen Erscheinungen als molekulare Bewegungsvorgänge aufzufassen sind,[6] hat SIEMENS die Leitfähigkeit der Metalle sowie der festen und flüssigen Metalllegierungen bei verschiedenen Temperaturen studiert,[7] namentlich aber die mit der Temperatur und der Belichtung stark variable elektrische Leitfähigkeit der Metalloïde Kohlenstoff[8] und Selen[9] in ihren verschiedenen Modifikationen eingehend untersucht. Aus der grofsen Zahl der zerstreut veröffentlichten Beobachtungen zieht er nun unter anderem folgende Schlüsse.[10]

„In chemische Verbindung können nur metallisch konstituierte Körper treten . . . . .," ebenso „mufs ein chemisch frei werdender Körper metallisch konstituiert sein, befindet sich also im Augenblicke des Freiwerdens im aktiven Zustande. Sich selbst überlassen, nimmt er unter Wärmeverbrauch latente Wärme auf, wenn er ein Halb- oder Nichtmetall ist, wodurch seine elektrische Leitfähigkeit dann teilweise oder gänzlich aufgehoben wird. Erhöhte Temperatur macht die Molekularanordnung, welche der Wärmeaufnahme entspricht, weniger stabil, erhöht daher die elektrische Leitungsfähigkeit und gleichzeitig die chemische Affinität."

Diese sehr bemerkenswerten Ergebnisse habe ich seiner Zeit[11] in folgender Weise in die den Chemikern und Physikern geläufige Ausdrucksweise übertragen:

Metalle sind Elemente, deren Moleküle aus je einem Atom bestehen; sie sind sehr reaktionsfähig und leiten Wärme und Elektrizität gut, durch Erhitzung wird ihre elektrische Leitfähigkeit etwas vermindert.

Metalloïde sind Elemente, deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen; sie sind im allgemeinen wenig reaktionsfähig und schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität. Falls ihre Moleküle in der Wärme oder im Lichte dissoziieren, wird ihre Re-

---

[6] Wissenschaftliche und technische Arbeiten von WERNER SIEMENS (Springer, Berlin), Bd. I, 2. Aufl., S. 182.

[7] Band I, S. 170—180.

[8] Band I, S. 223.

[9] Band I, S. 258. 270. 290; II, 349; elektromotorische Wirkung des belichteten Selens I, S. 311.

[10] Band III, S. 301—304.

[11] l. c. S. 394.

aktionsfähigkeit und ebenso auch ihre elektrische Leitfähigkeit durch Erhitzung oder Belichtung erhöht.

Durch diese Sätze wird sofort verständlich, warum die Erscheinungen der spezifischen Wärme, welche sich bei Körpern, deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen, für Rechnung wie Beobachtung höchst kompliziert gestalten, für Metalle jene verblüffend einfache Form annehmen, welche in dem Gesetz von der konstanten Atomwärme ihren Ausdruck findet. Man erkennt die volle Analogie des Gesetzes von Dulong und Petit mit demjenigen von Avogadro: beim festen Metall tritt die von der Natur des Moleküls ganz unabhängige Energiekonstante als Wärme, beim Gase als Druck auf. In beiden Fällen hängt die Gröfse der verfügbaren Energiemenge bei gleichen äufseren Umständen nur von der Zahl der Moleküle ab.

Die Einatomigkeit der Metalle erklärt ihre eminente Reaktionsfähigkeit; sie läfst uns verstehen, warum die meisten Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung ohne weiteres mit Chlorgas reagieren, was das Wasserstoffgas trotz der grofsen Affinität zwischen Wasserstoff und Chlor bekanntlich nicht vermag; warum ferner z. B. das Rubidium ohne äufsere Erwärmung trockenen Sauerstoff unter Erglühen aufnimmt,[12] wozu unter gleichen Umständen kein einziges Metalloïd, nicht einmal der Phosphor im stande ist. Durch diese Anschauung wird es selbstverständlich, warum der Wasserstoff, im Ionenzustande abgeschieden, sich ohne weiteres wie ein Metall verhält und sich gerade in diesem Zustande z. B. am leichtesten mit Palladium legiert, wodurch die sonst nach der Gleichung

$$H + H = H_2$$

sehr schnell erfolgende Polymerisation zu inertem Wasserstoffgas verhütet werden kann.

Nach dem Grundsatze „Nonum prematur in annum" habe ich es für angemessen gehalten, diese Grundanschauung über das Wesen des metallischen Zustandes, welche mich im letzten Jahrzehnt bei meinen Arbeiten geleitet hat, einer Anzahl dieser Arbeiten voranzuschicken. Die nachfolgenden Blätter scheinen mir manche Bestätigung meiner Auffassung zu enthalten.

---

[12] Erdmann und Koethner, *Lieb. Ann.* 294, 55 und 65.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

II. Einige Konstanten des Schwefelkohlenstoffs.

Von

M. v. Unruh.

Für die in den nachfolgenden Abhandlungen beschriebenen Molekulargewichtsbestimmungen in Schwefelkohlenstoff erschien es mir wünschenswert,[1] den Siedepunkt und das spezifische Gewicht des reinen Schwefelkohlenstoffs genauer zu bestimmen, als dies bisher geschehen ist, wie die auffallend stark von einander abweichenden Litteraturangaben beweisen.

1. Reinigung des Schwefelkohlenstoffs.

Sidot[2] schüttelt den frisch destillierten rohen Schwefelkohlenstoff mit viel reinem Quecksilber so lange, bis sich kein schwarzes Schwefelquecksilber mehr bildet. Der hiervon abdestillierte Schwefelkohlenstoff riecht angenehm ätherisch,[3] aber das darin meist enthaltene Wasser kann auch durch mehrmaliges Destillieren nicht ganz entfernt werden.

Die von Cloëz[4] angegebene Methode — Reinigung mit Quecksilberchlorid und geruchlosem Fett — schien mir weniger geeignet zu sein; ich habe mich daher des in folgender Weise durch Zusatz eines milden Trockenmittels modifizierten Sidot'schen Verfahrens bedient:

500—700 ccm wurden mit 6—8 ccm reinem trockenen Quecksilber und mit porösem grobkörnigen Chlorcalcium geschüttelt, filtriert und unter Vorschaltung eines senkrecht angeordneten Kugel-

---

[1] Vergl. Baroni, *Gazz. chim.* **23** I (1893), 263 und **23** II, 249.

[2] *Compt. rend.* **69** (1869), 1303.

[3] Arctowsky, *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 255.

[4] *Compt. rend.* **69** (1869), 1356.

kühlers im Dunkeln destilliert. Dies wurde so oft wiederholt, bis sich kein schwarzes Schwefelquecksilber mehr bildete. Bei jeder Destillation wurde der niedriger siedende, etwas wasserhaltige Vorlauf (15—20 %) und der höher siedende Nachlauf (10—15 %) — letzterer, sobald der Schwefelkohlenstoff im Destillierkolben sich gelblich färbt — gesondert aufgefangen, mit dem ungereinigten Schwefelkohlenstoff vereinigt und in derselben Weise noch mehrmals gereinigt.

Der so gereinigte Schwefelkohlenstoff (70—80 % der angewandten Menge) hält sich, dunkel aufbewahrt, einige Tage unverändert; er wurde aber zu jedesmaligem Gebrauch noch einmal unter Absonderung des Vor- und des Nachlaufes destilliert.

2. Prüfung auf Reinheit.

Der destillierte Schwefelkohlenstoff darf noch nicht als rein angesehen werden, solange er noch nicht den angenehm ätherischen Geruch angenommen hat, und solange sich beim Destillieren in dem Kühler noch unbenetzte Stellen oder gar trübe Flecken zeigen. Diese letzteren sind ein sicheres Kennzeichen dafür, dafs er noch etwas wasserhaltig ist, wie aus einem speziellen Versuch hervorging: 200 ccm reiner Schwefelkohlenstoff mit 2—3 Tropfen destillierten Wassers versetzt und dann destilliert erzeugten in der obersten Kühlerkugel diese Flecken, und aufserdem wurde der Siedepunkt um 0.07—0.1° erniedrigt.

Als vollkommen rein wurde daher der Schwefelkohlenstoff erst dann angesehen, wenn nach einem kleinen Vorlauf (ca. 2 %) der Siedepunkt vollständig auf 0.002° konstant blieb; wenn der Kugelkühler klar benetzt wurde; wenn ferner der im Destillierkolben zurückgebliebene Rest farblos war, und wenn dann bei einer nochmaligen Destillation der Siedepunkt derselbe wie vorher blieb.

Arctowsky (l. c.) hat überhaupt keinen konstanten Siedepunkt erzielen können, offenbar weil sein Schwefelkohlenstoff feucht war. Seine Annahme, dafs sich ganz reiner Schwefelkohlenstoff nach 20 Minuten regelmäfsigen Kochens bereits zersetze und polymerisiere, ist nach meinen Versuchen unzutreffend.

3. Siedepunkt bei verschiedenen Barometerständen.

Der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs wird sehr verschieden angegeben:

BUFF:[5] 46° (ohne Barometerangabe);
RAMSAY:[6] 43° (ohne Barometerangabe);
R. SCHIFF:[7] 47° bei 768.5 mm;
CRAFTS:[8] 46° bei 760 mm;
NERNST und HESSE:[9] 47° bei 760 mm;
ARCTOWSKY (l. c.): 46.27° bei 756 mm.

Deshalb habe ich den Siedepunkt des vollkommen reinen Schwefelkohlenstoffs neu bestimmt und bei 760 mm zu 46.25° gefunden. (Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf.) Die Siedepunktsänderungen mit wechselndem Barometerstand[10] wurden während eines halben Jahres sorgfältig beobachtet; meine Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle, welche enthält:

In Spalte 1 und 6 die Barometerstände;
in Spalte 2 die bei diesen an einem BECKMANN-Thermometer beobachteten Siedepunkte ganz reinen Schwefelkohlenstoffs;
in Spalte 3 die Differenz je zweier aufeinanderfolgenden Siedepunkte, berechnet auf 1 mm Quecksilber;
in Spalte 4 die aus Spalte 3 berechneten dazwischen liegenden Siedepunkte;
in Spalte 5 die korrigierten Siedepunkte, berechnet aus den beiden Siedepunkten

0.190° für 741.0 mm und
1.110° für 763.2 mm.

(S. Tabelle, S. 410.)

Hieraus ergiebt sich, daſs die Siedepunktsänderung zwischen 740 und 765 mm gleichmäſsig ist und graphisch mit hinreichender Genauigkeit durch eine Gerade dargestellt werden kann; sie beträgt:

0.04144°

für jeden Millimeter Quecksilber. Am nächsten kommt diesem Ergebnis der ebenfalls experimentell ermittelte ältere Wert 0.0412°

---

[5] *Ann. Chem. u. Pharm.* **4** (1866), 129.
[6] *Chem. News* **39** (1879), 97.
[7] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 2761.
[8] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1887), 709.
[9] Siedepunkt und Schmelzpunkt, Braunschweig, VIEWEG 1893.
[10] Das zur Ablesung des Druckes gebrauchte Barometer war mit Nonius und Lupe versehen; der Ablesefehler betrug ungefähr 0.1 mm; jeder angegebene Barometerstand ist das Mittel aus drei Einzelablesungen.

Tabelle der CS_2-Siedepunktsänderung mit dem Barometerstand.

1 Barometer abgelesen in mm	2 beob. Siedep. in °	3 Differenz f. 1 mm Hg in °	4 berechn. Siedep. in °	5 korrigierter „normaler" Siedepunkt in °	6 Barometer in mm
			0.149	0.149	740.0
741.0	0.190			0.190	741.0
			0.231	0.231	742.0
			0.272	0.273	743.0
		0.0412	0.314	0.314	744.0
			0.355	0.356	745.0
			0.397	0.397	746.0
746.1	0.400			0.401	
		0.0413	0.437	0.439	747.0
			0.479	0.480	748.0
748.4	0.495			0.497	
		0.0412	0.520	0.522	749.0
			0.561	0.563	750.0
750.3	0.574			0.575	
		0.0416	0.603	0.604	751.0
			0.644	0.645	752.0
752.8	0.678			0.679	
		0.0420	0.686	0.687	753.0
			0.728	0.729	754.0
754.3	0.740			0.741	
		0.0416	0.769	0.770	755.0
755.5	0.790			0.791	
		0.0420	0.811	0.812	756.0
756.4	0.828			0.829	
			0.853	0.853	757.0
		0.0412	0.894	0.894	758.0
			0.935	0.936	759.0
759.6	0.960			0.961	
760.0	0.977			0.977	760.0
760.1	0.981			0.981	
		0.0416	1.020	1.019	761.0
762.0	1.060			1.060	762.0
		0.0417	1.102	1.102	763.0
763.2	1.110			1.110	
		0.0411	1.144	1.148	764.0
765.0	1.184			1.184	765.0

von CRAFTS;[11] nur annäherungsweise kann man die Zahl 0.040 von NERNST und HESSE[12] gelten lassen, während sich aus ihrer Formel

[11] *Ber. deutsch. chem. Ber.* 20 (1887), 709. — In DAMMER, Handbuch der anorg. Chem. II, 1, 394, mufs es statt 7.06° heifsen 2.06° (Siedepunktsänderung für 50 mm nach CRAFTS).

[12] Siedepunkt und Schmelzpunkt, Braunschweig, VIEWEG 1893, S. 8.

nur 0.035 ergiebt. Auch die Zahl 0.037, welche KAHLBAUM[13] für alle zwischen -30^0 und $+180^0$ siedenden Körper empfahl, ist für Schwefelkohlenstoff nicht zutreffend.

Also ist die Siedepunktsänderung des Schwefelkohlenstoffs

0.4144^0 für 10 mm Quecksilber, oder
1.000^0 für 24.13 mm Quecksilber.

4. Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Schwefelkohlenstoffs bei seinem Siedepunkte.

BUFF (l. c.) giebt für Schwefelkohlenstoff beim Siedepunkt 46^0 ohne Angabe des Barometerstandes als spezifisches Gewicht 1.22743 an als Mittel aus drei Bestimmungen, die um fast $2^0/_0$ von einander abweichen.

RAMSAY (l. c.) fand 1.2176 beim Siedepunkt 43^0 ohne Barometerangabe;

R. SCHIFF (l. c.) 1.2233 und 1.2234 beim Siedepunkt 47^0 und 768.5 mm.

BECKMANN[14] 1.2223 beim Siedepunkt; aus seinen Angaben über die molekulare Siedepunktserhöhung läfst sich aber auch die Zahl 23.70 : 19.40 = 1.2216 berechnen.

Zu meinen Bestimmungen wurde ein Pyknometer von 100 ccm Inhalt benutzt, welches bei Zimmertemperatur mit reinem, frisch destillierten Schwefelkohlenstoff gefüllt in dem Mantel des V. MEYER'schen Dampfdichtebestimmungsapparates aufgehängt war. Die Kappe der Kapillare und das Thermometer hingen an Glasstäben befestigt dicht über dem Pyknometer, so dafs dieses im Moment der Thermometerablesung geschlossen werden konnte.

Bei den ersten zwei Bestimmungen wurden 6—700 ccm reiner Schwefelkohlenstoff in dem Mantel zum Sieden erhitzt unter Vermeidung von Siedeverzug und Überhitzung.[15] Das Pyknometer hing 10—15 cm über dem Niveau des Schwefelkohlenstoffs; es berührte die Wandung des Mantels nicht, sondern wurde von dem Dampf umspült. Dadurch flofs der überschüssige Schwefelkohlenstoff aus dem Pyknometer ab. Nachdem eine Stunde lang die Temperatur innerhalb 0.01^0 konstant geblieben war (gemessen mit dem BECK-

---

[13] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19** (1886), 3098.

[14] BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 449.

[15] Näheres hierüber siehe in der folgenden Abhandlung III unter „Molekulargewichtsbestimmung im WEINHOLD-Gefäfs“, S. 416 u. 417.

MANN-Thermometer), wurde der Barometerstand und die Temperatur abgelesen, das Pyknometer geschlossen und zur Wägung herausgenommen.

Diese Bestimmungen ergaben:

Bei 760.0 mm und Siedepunkt 46.25°: 1.22093
„ 758.0 mm „ „ 46.16°: 1.22115.

Bei zwei anderen Bestimmungen befand sich das Pyknometer in dem reinen Schwefelkohlenstoff, und nachdem dieser fast zum Sieden erhitzt war, wurde der Mantel in ein konstantes Wasserbad von 12 l gestellt. Dieses wurde unter Rühren innerhalb 0.02° eine Stunde lang konstant erhalten. Sie ergaben bei
756.6 mm und 46.10°: 1.22164 und 1.22157, also im Mittel 1.22161.

Dadurch werden die von einander so sehr abweichenden Litteraturangaben zum Teil verständlich. Das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs in der Nähe des Siedepunktes ist eben ganz aufserordentlich abhängig von Druck und Temperatur; es ändert sich deshalb nicht in einfacher Proportion:

Spezifisches Gewicht des Schwefelkohlenstoffs beim Siedepunkt, bezogen auf Wasser von +4°.

Barometerstand in mm	Temperatur in °	Spez. Gewicht
756.6	46.10	1.22161
758.0	46.16	1.22115
760.0	46.25	1.22093

Bei normalem Barometerstand ist das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs beim Siedepunkt 46.25° also

1.2209;

die bisherigen Bestimmungen, mit Ausnahme derjenigen von RAMSAY, sind alle zu hoch ausgefallen. Von den etwas verschiedenen Angaben BECKMANN's über die molekulare Siedepunktserhöhung des Schwefelkohlenstoffs dürften daher diejenigen[16] den Vorzug verdienen, welche diesem spezifischen Gewicht am besten entsprechen. Ich setze daher die Konstanten des Schwefelkohlenstoffs für Siedepunktserhöhung (vergl. Abhandlung III, S. 419 u. 424):

k_1 = 2370 für 100 g
k_2 = 1940 für 100 ccm.

---

[16] BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 446 und 472.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

III. Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinhold'schen Vakuumgefäfs.

Von

H. Erdmann und M. v. Unruh.

Mit 1 Figur im Text.

Im Jahre 1881 beschrieb A. F. Weinhold[1] doppelwandige Glasgefäfse, bei denen zwischen den Wandungen mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe ein vollkommenes Vakuum hergestellt worden war und zeigte, dafs sich in solchen Gefäfsen verflüssigte Gase wie Schwefeldioxyd bei gewöhnlichem Luftdruck stationär erhalten und bequem aufbewahren lassen, wobei man das Gefäfs nur lose zudeckt. Er benutzte solche Gefäfse auch zur Herstellung von Kältemischungen aus festem Kohlendioxyd mit Äther und zeigte ferner, dafs man die durch Verdunstung verdichteter Gase entstehenden tiefen Temperaturen noch weiter herabdrücken kann, wenn man in den Vakuumgefäfsen mit einer leistungsfähigen Luftpumpe (Wasserstrahlpumpe, Kolbenluftpumpe) über der siedenden Flüssigkeit einen gasverdünnten Raum herstellt.

Bei seinen Versuchen mit flüssiger Luft hat sich Dewar seit Anfang der neunziger Jahre derartiger Gefäfse mit so überraschend günstigem Erfolge bedient,[2] dafs die meisten Fachgenossen solche Vakuumgefäfse nur unter dem Namen „Dewar'sche Gefäfse“ zu kennen scheinen.[3] Wir glauben aber, dafs Weinhold in dieser

---

[1] Physikalische Demonstrationen, Anleitung zum Experimentieren, Leipzig, Verlag von Quandt u. Haendel, S. 479.

[2] *Chem. News* **67** (1893), 210. (*Chem. Centrbl.* **1893** I, 1004; *Philos. Mag.* [5] **36** (1893), 328. (*Chem. Centrbl.* **1893** II, 907); Royal Institution of Great Britain 20./1. 1893. *Chem. News* **69**, 29—33. (*Chem. Centrbl.* **1894** I, 573—576.)

[3] Vergl. z. B. Emil Fischer und Harries, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2161.

Entdeckung die Priorität zukommt.[4] Die einzige uns bekannte Ve
öffentlichung vor dem Jahre 1881 über einen ähnlichen Gegenstan
bezieht sich auf den Schutz eines Kalorimeters durch eine luftlee
Metalldoppelwand.[5]

Wir hoffen in der vorliegenden sowie in anderen später na
folgenden Abhandlungen zeigen zu können, dafs das Vakuumgef
dem Chemiker bei sehr vielen und verschiedenartigen Operatio
von grofsem Nutzen ist, nicht nur da, wo es sich um die Konst
haltung von extrem niedrigen Temperaturen handelt. Je nach
zu verfolgenden Zweck haben wir die Wahl zwischen zwei verschi
nen Formen des WEINHOLD'schen Gefäfses. Am meisten sind
verspiegelten[6] Gefäfse im Gebrauch, die die strahlende W
zurückwerfen und dadurch, ein vollkommenes Vakuum vorausge et
zweifellos den besten Schutz gewähren.

Sie haben aber den für fast alle feineren Operationen seh
schwer wiegenden Nachteil der Undurchsichtigkeit und es ist
daher sehr wichtig, dafs sich ein fast gleich günstiger Effekt da-
durch erzielen läfst, dafs man das Vakuum durch zwischengelegte
durchsichtige Glaswände in verschiedene Kammern teilt. Bereits in
seiner ersten Publikation hat WEINHOLD ein derartiges dreiwan-
diges Gefäfs abgebildet und neuerdings hat er Gefäfse konstruiert,
bei denen die äufsere Wand zweimal gefaltet ist, so dafs die Wärme-
und Lichtstrahlen durch drei luftleere Räume und vier Glaswände
aufgehalten werden.

Ein solches Gefäfs mit vierfachem Mantel,[7] gut evakuiert, mi
einem Inhalt von 50—100 ccm, hält die Aufsentemperatur so g
ab, dafs es z. B. 60 ccm flüssige Luft nicht wie in anderen Gefäfs
stark kochend in einigen Minuten, sondern nur wenig perlend
ungefähr drei Stunden verdampfen läfst. Ein solches Gefäfs mı
demnach hervorragend geeignet sein zur Bestimmung der d
einen gelösten Körper in niedrig siedenden Flüssigkeiten he

---

[4] *Ann. Phys.* **66** (1898), 544 und O. MÜLLER, *Zeitschr. angew.* **1899**, 761.

[5] DEWAR, *Trans. Royal Soc. Edinburgh* 27 (1873).

[6] Man erzielt den Spiegel durch Versilbern. Die zuerst von D geschlagene Verspiegelung mit Quecksilber ist jetzt wohl allgemei verlassen.

[7] Beschrieben und abgebildet in H. ERDMANN, Lehrbuch der an (3. Aufl.), S. 223. In zuverlässiger Ausführung zu beziehen von N Braunschweig.

gerufenen Siedepunktserhöhung, wobei man nach dem Vorgange von SAKURAI[8] und LANDSBERGER[9] die Erhitzung lediglich durch den Dampf des Lösungsmittels bewirken kann. Die Verfahren von SAKURAI und LANDSBERGER leiden an einem prinzipiellen Fehler, indem das Siedegefäfs, in welchem wechselnde Temperaturen beobachtet werden sollen, mit einem Heizmantel von konstanter Temperatur umgeben wird. Besser ist natürlich eine für Wärme jedes beliebigen Temperaturgrades undurchlässige Mantelschicht, wie sie das WEINHOLD'sche Vakuumgefäfs darbietet.

Zur Prüfung des Vakuums wurden in das Gefäfs 70 ccm heifses Wasser eingefüllt. Die Temperatur desselben betrug nach dem Einfüllen +85° und erreichte erst nach sechs Stunden die Zimmertemperatur von +20°.

Wenn in dieses Gefäfs Schwefelkohlenstoffdampf eingeleitet wurde, so kondensierte sich derselbe anfangs bis zur vollständigen Erwärmung der inneren Glaswand auf den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs zu einem Volumen von 3—4 ccm. Darauf destillierte derselbe weiter aus dem Gefäfs ab. Die Aufsenwände des Gefäfses zeigten keine Erwärmung.

Ein in dem Gefäfs befindliches BECKMANN-Thermometer gab genau den aus der Tabelle (Abhandlung II, Seite 410) berechneten Siedepunkt konstant an; nach Abstellung des Dampfes blieb diese Temperatur ungefähr 10 Sekunden konstant, also eine zur Ablesung genügende Zeit, und fiel dann in den nächsten 20 Sekunden um ungefähr 0.02—0.03°.

1. Beschreibung des Apparates.

In einem Kochkolben *K* (Fig. 1) von 600—700 ccm Inhalt wird Schwefelkohlenstoff zum gleichmäfsigen, ruhigen Sieden erhitzt. Der Dampf destilliert durch das etwas aufwärts gebogene Zuleitungsrohr *Z* und das Einleitungsrohr *E* in das WEINHOLD'sche Vakuumgefäfs *WVG*; dort kondensiert er sich, bis er die darin befindliche Schwefelkohlenstofflösung einer nicht flüchtigen, festen oder flüssigen Substanz bis auf deren Siedepunkt erwärmt hat. Dieser Siedepunkt wird an dem im *WVG* befindlichen BECKMANN'schen Differentialthermometer *B* abgelesen. Dann destilliert der Dampf durch das

---

[8] *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 989.

[9] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 458.

Ableitungsrohr *A* in den Kugelkühler *C*, von dem er in eine Vorlage abtropft.

Auf ein jedesmal gleichbleibendes und ruhiges Sieden des Schwefelkohlenstoffs in *K* mufste besonderer Wert gelegt werden; ebenso mufste eine Überhitzung des Dampfes und ein Siedeverzug vermieden werden.

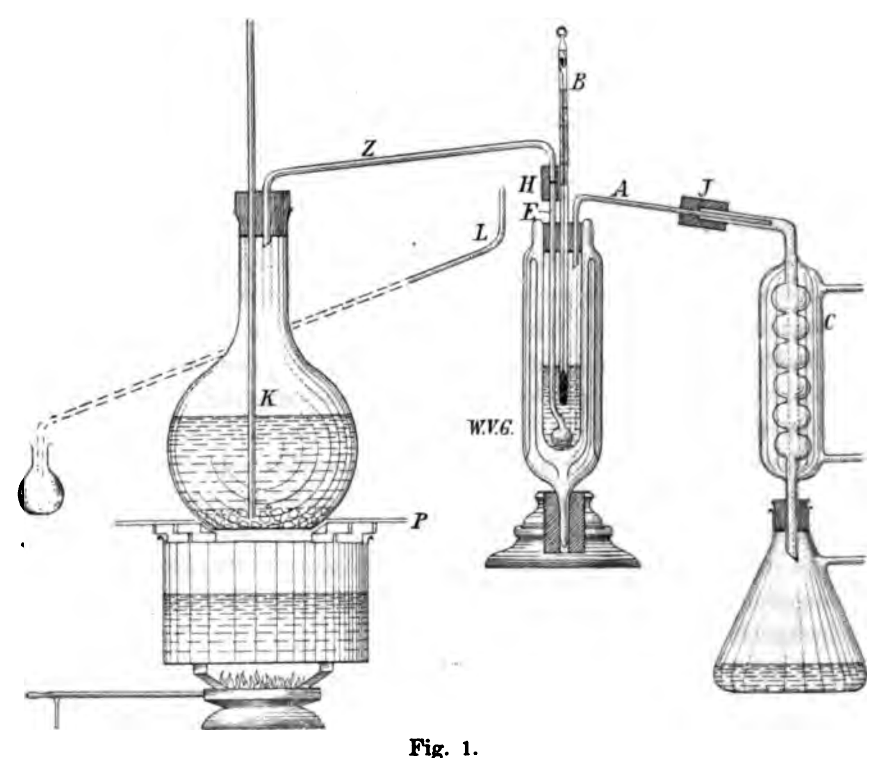


Fig. 1.
Apparat zur tonometrischen Molekulargewichtsbestimmung im Vakuumgefäfs.

Wenn der Schwefelkohlenstoff in *K* durch eine freie Flamme oder durch warmes Wasser erhitzt wird, so ist die Temperatur des Dampfes nicht gleichmäfsig.

Die gleichmäfsigste Heiztemperatur ist die des Wasserdampfes. Daher wurde mit einem Wasserbad von ungefähr 300 ccm destilliertem Wasser erhitzt, das durch einen kleinen sogen. Dessauer Ringbrenner[10] gerade nur im Sieden erhalten wurde. Das Entweichen von Wasserdampf wurde durch gut schliefsende Kochringe und eine daraufgelegte Asbestpappe *P* vermieden. Diese Asbestpappe war

[10] Brenner „T. G.“ der Centralwerkstatt Dessau.

20 cm² grofs und hatte in der Mitte einen kreisförmigen Ausschnitt, so dafs nur der Boden des Kochkolbens *K* durch den Wasserdampf erhitzt werden konnte; der Schwefelkohlenstoffdampf war hierdurch vor Überhitzung geschützt.

Zur Vermeidung des Siedeverzuges befanden sich in *K* 15—20 erbsengrofse Bimssteinstücke, die vor jedesmaligem Gebrauch stark ausgeglüht wurden. Wenn diese Schwefelkohlenstoff aufgesaugt haben, sinken sie zu Boden und bewirken dann einen ruhigen Anfang des Siedens.

Auf diese Weise siedet der Schwefelkohlenstoff in *K* gleichmäfsig ohne Siedeverzug und ohne Überhitzung. Als Zeichen für ein jedesmal gleichstarkes Sieden wurde angesehen, wenn das Wasserbad kaum hörbar kochte und wenn von dem Kühler in der Sekunde ungefähr 2 Tropfen abflossen.

Das Einleitungsrohr *E* war zur besseren Zerteilung der Gasblasen unten zu einer kleinen Kugel mit mehreren kleinen Öffnungen aufgeblasen.

Das WEINHOLD'sche Vakuumgefäfs war mit Kubikcentimeterteilung versehen, so dafs 0.2 ccm noch geschätzt werden konnten. Die an *B* abgelesene Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs blieb konstant, so lange das Niveau in der Höhe der Quecksilberkugel stand. Dies entspricht einer Zeit von 12—14 Minuten von dem Moment an gerechnet, wo *W V G* genügend erwärmt war und von dem Kühler der erste Tropfen abflofs.

Die drei Teile des Apparates waren durch gut schliefsende Korke verbunden und konnten leicht aus einander genommen werden. Der Kork *H* zwischen *Z* und *E* liefs sich an *Z* in die Höhe schieben; deshalb hatte *E* einen etwas gröfseren Durchmesser als *Z*. Zur Verbindung des Vakuumgefäfses mit dem Kühler war *A* in *C* hineingeschoben und der Kork *J* hatte dementsprechend eine verschieden weite Bohrung.

Um das Sieden des Schwefelkohlenstoffs in *K* bei Einführung der Substanz in *W V G* nicht unterbrechen zu müssen, war neben *E* ein gleich starkes, 1 m langes Glasrohr *L* mit aufrecht stehendem Ende angebracht. Durch Hinaufschieben des Korkes *H* an *Z*, Drehen des Rohres *Z* über das Ende des Rohres *L* und Herabschieben des Korkes über *L* wurde der Dampf in *L* abgeleitet, dort durch Luftkühlung kondensiert und in einem kleinen Kolben aufgefangen.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wird in folgender Weise ausgeführt:

Der Schwefelkohlenstoff wird zum Sieden erhitzt und, wenn nötig, die Flammenhöhe so reguliert, dafs von dem Kühler pro Sekunde ungefähr zwei Tropfen abfliefsen. Wenn dann das Niveau des im *W V G* kondensierten Schwefelkohlenstoffs die Quecksilberkugel des Thermometers erreicht hat, so wird der Barometerstand und der Siedepunkt des reinen Schwefelkohlenstoffs abgelesen, der Dampf durch *L* abgeleitet, die abgewogene Substanz in *W V G* eingetragen und die Verbindung von *Z* mit *E* wieder hergestellt. Da diese Operation nur sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, so bleibt der Schwefelkohlenstoff in *W V G* warm, die Substanz löst sich also schnell, und der neu eingeleitete Dampf erhitzt die Lösung schnell bis auf ihren Siedepunkt. Diese Siedepunktserhöhung und das Volumen der Lösung wird abgelesen und eventuell auch noch einmal der Barometerstand.

Das Volumen der Lösung kann nach Herausnahme des Einleitungsrohres und des Thermometers direkt an der Graduierung des Vakuumgefäfses abgelesen werden. Aber hierbei bleibt an dem Thermometer und in der Kugel des Einleitungsrohres etwas von der Lösung zurück; deshalb wurde durch Einlaufenlassen von destilliertem Wasser aus einer Bürette in das Vakuumgefäfs mit dem darin befindlichen Thermometer und dem Einleitungsrohr eine Tabelle aufgestellt, aus der das wirkliche Volumen der Lösung zu ersehen war, wenn das Niveau derselben an der Graduierung abgelesen war.[11] Zur Aufstellung und zum Gebrauch der Tabelle ist es notwendig, dafs *B* und *E* immer bis zu derselben Höhe eingesenkt werden: *E* stand auf dem Boden von *W V G* auf und *B* war immer bis zu der gleichen, durch eine Marke am Glas dicht oberhalb des Korkes bezeichneten Höhe eingesenkt; die Quecksilberkugel reichte von dem 6 bis zum 18 ccm-Strich des *W V G*.

Die Berechnung des Molekulargewichtes geschieht dann nach der Formel:

$$M = \frac{C \cdot S}{\Delta \cdot V};$$ hierin bedeutet:

[11] Da diese Tabelle für jedes andere Vakuumgefäfs, Thermometer und Einleitungsrohr neu aufgestellt werden mufs, ist sie hier nicht angegeben.

C die Konstante des Schwefelkohlenstoffs 1940;[12]
S die abgewogene Substanz in Grammen;
Δ die beobachtete Siedepunktserhöhung;
V das wirkliche Volumen der Lösung, wie es nach der Ablesung am Gefäfs aus der Tabelle berechnet ist.

Ferner kann man aber auch die Substanzmenge und das Volumen der Lösung dadurch bestimmen, dafs man sofort nach Ablesung der Siedepunktserhöhung aus der Lösung in *WVG* mit einer Pipette 10 ccm herausnimmt und hierin nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs den Rückstand bestimmt. Man erhält so den prozentischen Gehalt p der Lösung und die Formel für die Berechnung des Molekulargewichtes ist dann

$$M = \frac{19.40 \cdot p}{\Delta}.$$

Diese letztere Art der Berechnung wurde angewandt bei den Bestimmungen des Molekulargewichtes des gelben Arsens, weil dieses sich nicht als festes, trockenes Pulver abwägen läfst[13] und deshalb als konzentrierte Lösung in *WVG* eingetragen werden mufste. Bei den anderen Substanzen, die nicht lichtempfindlich waren, wurde eine gewogene Substanz eingetragen, die Siedepunktserhöhung beobachtet, das Niveau der Lösung abgelesen und aus der Tabelle das wirkliche Volumen berechnet.

Beide Arten der Bestimmung geben dieselben Werte.

Die Ablesung des Barometerstandes vor und nach der Bestimmung geschieht deshalb, weil die Siedepunktserhöhung des Schwefelkohlenstoffs nur dann als richtig angenommen werden darf — sowohl bei dieser, wie bei jeder anderen Siedepunktsmethode —, wenn sich während der Bestimmung der Barometerstand nicht ändert. Aufserdem ist die Reinheit des zur Bestimmung verwendeten Schwefelkohlenstoffs daran zu erkennen, dafs der zuerst beobachtete Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs ohne Substanz übereinstimmen mufs mit dem nach dem Barometerstand aus der Tabelle berechneten „normalen“ Siedepunkt.[14]

Ebenso wie durch Änderung des Barometerdruckes tritt eine Siedepunktserhöhung auch dann ein, wenn das Niveau des Schwefelkohlenstoffs über die Quecksilberkugel des Thermometers steigt; bei

[12] Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 76; **6**, 437. 446 u. 472.
[13] Näheres hierüber siehe in Abhandlung VI: „Über gelbes Arsen“.
[14] S. Abhandlung II S. 410 Tabelle der Siedepunktsänderung Spalte 5.

dem vorliegenden Apparat war dies der Fall, wenn das Volumen mehr als 20 ccm betrug. Denn dann stehen die aus dem Einleitungsrohr hochsteigenden Dampfblasen, während sie an der Quecksilberkugel vorbeisteigen, noch unter einem höheren als dem atmosphärischen Druck. Daher mufs auch ihre Temperatur höher sein, als der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs ohne solchen Überdruck; und zwar mufs dieser aus siedendem Schwefelkohlenstoff bestehende Überdruck gleich sein, im Verhältnis der betreffenden spezifischen Gewichte, einem Überdruck von Quecksilber, also der Siedepunktsänderung durch veränderten Barometerdruck. Mehrere Versuche haben dies bestätigt: Wenn das Niveau z. B. bis zum 50 ccm-Strich stieg, so betrug die Siedepunktserhöhung des reinen Schwefelkohlenstoffs 0.200°: da die Kubikcentimeterstriche des *WVG* 1.8 mm von einander entfernt sind, so ist die Höhe der Schwefelkohlenstoffsäule (50—20)·1.8 = 54 mm. Aus dem spezifischen Gewichte des Schwefelkohlenstoffs 1.2209 (beim Siedepunkt 46.25° bei 760.0 mm) und des Quecksilbers[15] 13.4822 bei 46.25° entsprechen

100 mm Schwefelkohlenstoff = 9.1 mm Quecksilber,
also 54 „ „ = 4.91 „ „

und 4.91 mm Queksilberdruck-Änderung bewirken eine Siedepunktsänderung um 0.203°. Umgekehrt zeigte das Thermometer, wenn es soweit herausgezogen wurde, dafs das Niveau in der halben Höhe der Quecksilberkugel stand, auch den normalen Siedepunkt.

2. Die mit diesem Apparat ausgeführten Bestimmungen.

1. Benzoësäurephenylester, $C_6H_5.COO.C_6H_5$.

$C_{13}H_{10}O_2$ = 196.8 berechnet (H = 1.000).

0.4503 g; Barometerstand 741.1 mm; Siedepunkt beobachtet 0.195°; normal 0.194°.

Beob. Sdp.-Erhöhung	Volumen	daraus Mol.-Gew.
0.255°	17.4 ccm	196.9
0.165° (m. Überdruck berechnet)	26.9 „	196.8

0.2270 g; Barometerstand 749.2 mm; Siedepunkt 0.530°; normal 0.530°.

---

[15] Landolt und Börnstein, Tabellen, 2. Aufl., 1894, S. 41.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	berech. Mol.-Gew.
0.320°	6.9 ccm	199.5
0.177°	13.0 „	191.4
0.131°	17.0 „	197.7.

Hierzu ist zu bemerken, dafs mit derselben Substanzmenge mehrere Bestimmungen ausgeführt wurden, indem nach einer Ablesung die Lösung noch wieder durch den Dampf erhitzt wurde. Da sich auf diese Weise jedesmal mehr Schwefelkohlenstoff kondensierte, so wurde die Konzentration jedesmal geringer. Man erhält also mit einer Wägung eine Reihe von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen, während Beckmann's Verfahren, bei dem durch Einführung von mehreren Portionen der Substanz in dieselbe Menge Lösungsmittel eine jedesmal gröfsere Konzentration erreicht wird, auch jedesmal eine neue Wägung erfordert.

2. Schwefel, $S_8 = 254.6$.

Um gut übereinstimmende Werte zu erhalten, war es notwendig, den käuflichen Schwefel mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren, wobei aus der bei etwa 40° gesättigten Lösung durch Rühren während des Erkaltens absichtlich kleine Krystalle ohne Mutterlaugeneinschlüsse gewonnen wurden.

1.3800 g; Barometerstand 750.4 mm; Siedepunkt 0.580°; normal 0.579°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.945°	11.2 ccm	253.0
0.725°	14.6 „	252.9
0.600°	17.2 „	259.8
0.543°	18.6 „	265.1.

Die Resultate stimmen überein mit den von Beckmann[16] und Hertz[17] angegebenen, wonach Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst die Molekulargröfse S_8 besitzt. Im Hinblick auf die längeren Kontroversen, welche sich an die Frage nach dem Molekulargewicht des polymeren Schwefels geknüpft haben,[18] erscheint eine derartige Be-

[16] *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 76; nach der Siedepunktsmethode in Schwefelkohlenstoff.

[17] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 358; nach der Gefrierpunktsmethode in Naphtalin.

[18] Vergl. z. B. Biltz, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 2013; *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 920; **3** (1889), 228; Ramsay, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 49; Guglielmo, *Atti R. Acc. Lincei* **1892**, II. Sem., S. 210.

stätigung vielleicht nicht ganz überflüssig. Irgend welche Andeutung für die Existenz von Molekülen S_6 können wir in unseren Versuchen nicht erblicken.

3. Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ = 176.9.

0.1592 g; Barometerstand 760.4 mm; Siedepunkt 0.995°, normal 0.995°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.165°	10.9 ccm	171.8
0.135°	13.1 „	174.8.

0.2590 g; Barometerstand 760.5 mm; Siedepunkt 1.005°; normal 1.000°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.365°	8.4 ccm	163.9
0.270°	11.0 „	169.1
0.175°	15.4 „	186.5.

Bei dieser letzteren Versuchsreihe waren die Ablesungen am Thermometer wegen schlechter Beleuchtung etwas ungenau.

4. Salicylsäurephenylester (Salol), $C_6H_4.OH.COO.C_6H_5$ = $C_{13}H_{10}O_3$ = 212.6.

0.2042 g; Barometerstand 760.0 mm; Siedepunkt 0.980°; normal 0.977°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.120°	16.0 ccm	206.3
0.100°	18.4 „	215.3.

0.4352 g; Barometerstand 760.0 mm; Siedepunkt 0.980°; normal 0.977°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.540°	7.6 ccm	205.7
0.350°	11.7 „	206.2
0.270°	14.9 „	209.8
0.194°	19.6 „	222.0.

5. Trional, $C_8H_{18}S_2O_4$ = 240.5.

0.1981 g; Barometerstand 750.6 mm; Siedepunkt 0.590°; normal 0.588°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.170°	9.4 ccm	240.5
0.110°	14.0 „	249.6
0.090°	17.7 „	241.3.

6. Acetylsalol, $CH_3.COO.C_6H_4.COO.C_6H_5 = C_{15}H_{12}O_4 = 254.3$. Dieses wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert; 1 Teil löslich in 15 Teilen. Der Schmelzpunkt war 96° scharf, während der des ungereinigten 98—100° und nicht scharf war.

0.2500 g; Barometerstand 744.5 mm; Siedepunkt 0.340°; normal 0.335°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.202°	9.3 ccm	257.5
0.185°	10.1 „	259.5
0.140°	13.0 „	266.5
0.102°	17.15 „	277.3.

Bei Fortsetzung dieser Versuchsreihe stiegen die Werte für das Molekulargewicht jedesmal höher. Die Substanz schien sich also zu dissoziieren oder chemisch zu zersetzen. Das durch den Kühler gegangene Destillat hinterliefs einen weifslichen Rückstand vom Schmelzpunkt 105—107°, der sich beim Erwärmen schwärzte und nach dem Erkalten hellbräunlich aussah. Der Siedepunkt des Destillats lag 0.05—0.07° höher als der des reinen Schwefelkohlenstoffs bei demselben Barometerstand.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Acetylsalols giebt also nur im Anfang und nur annähernd übereinstimmende Resultate, da durch längeres Erhitzen ein Teil der Substanz mit überdestilliert.

7. Benzoësäurebenzylester[19], $C_6H_5.COO.CH_2.C_6H_5 = C_{14}H_{12}O_2 = 210.7$ dickflüssiges Öl.

1.5013 g; Barometerstand 745.3 mm; Siedepunkt 0.369°; normal 0.368°.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
1.561°	8.9 ccm	209.6
1.376°	10.4 „	203.6
1.191°	11.6 „	210.8
1.031°	13.4 „	210.9
0.906°	14.9 „	215.8
0.811°	16.8 „	213.8.

[19] Beschrieben von E. Erdmann, *Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 988, als geruchloser Ersatz für Perubalsam; von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation unter den Namen „Peruscabin“ in den Handel gebracht.

Aufser dem Schwefelkohlenstoff ist auch das Chloroform eine Substanz, welche in genügender Reinheit zugänglich ist, um für tonometrische Bestimmungen dieser Art verwendet zu werden. Zu warnen ist nur vor dem gewöhnlichen Chloroformium purissimum der Pharmakopöen, dessen Siedepunkt nach dem Entwässern und Fraktionieren noch von 60.8—61.5° schwankte. Vorzüglich geeignet ist dagegen das Chloroform ANSCHÜTZ (aus Salicylidchloroform).

8. o-Acettoluid, $C_9H_{11}NO = 148.0$.

0.2272 g; Barometerstand 745.2 mm.

Sdp.-Erhöhung	Volumen	Mol.-Gew.
0.354°	11.05 ccm	151.0
0.304°	13.0 „	149.5
0.284°	14.6 „	142.4.

Zum Schlusse geben wir einige tonometrische Konstanten für Gewichts- und Volumeinheit:

Lösungsmittel	k_1 für 100 g	spez. Gew. bei Sdp.	k_2 für 100 ccm
Wasser	520	0.9586	542
Äthylalkohol	1150	0.7381	1558
Eisessig[20]	2530	0.9372	2699
Aceton	1670	0.7506	2225
Äthylacetat	2610	0.8276	3154
Äthyläther	2110	0.6950	3036
Äthylenbromid	6320	1.9246	3284
Benzol	2670	0.8120	3288
Phenol[21]	3040	0.8476	3587
Anilin[22]	3220	0.7999	4026
Chloroform	3660	1.4081	2528
Schwefelkohlenstoff	2370	1.2209	1940

[20] ZANDER, *Ann.* **224**, 88.
[21] PINETTE, *Ann.* **243**, 33.
[22] Ber. nach der Formel von KNOPS, *Ann.* **248** (1888), 205.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. techn. Hochschule.

Eingegangen bei der Redaktion am 26. Juli 1902.

IV. Notiz über Bestimmung von Dampfdichten unter vermindertem Druck.

Von

H. Erdmann.

Mit 1 Figur im Text.

Seit A. W. Hofmann[1] sein grundlegendes Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte unter vermindertem Drucke mitteilte, sind im Laufe der Jahre eine ganze Reihe von Methoden beschrieben worden, die darauf ausgehen, die Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke in ähnlicher Weise einfach zu gestalten, wie dies für die Bestimmung unter Atmosphärendruck durch Victor Meyer[2] sowie durch Goldschmiedt und Ciamician[3] erreicht worden ist. Unter allen diesbezüglichen Arbeiten[4] sind namentlich diejenigen von Eijkman[5] bemerkenswert, sowohl was die Genauigkeit der erhaltenen Resultate als auch was die allgemeine Anwendbarkeit der Methode anbetrifft.

Trotzdem wird in chemischen Laboratorien von diesem wichtigen Hilfsmittel zur Ermittelung der Konstitution leicht veränderlicher Substanzen noch lange nicht in dem Maſse Gebrauch gemacht, wie es im Interesse unserer Wissenschaft, und nicht zum mindesten ihres anorganischen Teiles, wünschenswert ist. Der Grund liegt wohl darin, daſs die auf die relativ einfache Beobachtung folgenden mehr oder weniger umständlichen **Rechnungen** oft als lästig empfunden

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1** (1868), 198; **11**, 1684.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 1216; **10** (1877), 2068.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10** (1877), 641.

[4] Schall, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 140; **23** (1890), 919 u. 1701; Eijkmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 2754; V. Meyer und Demuth, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 311.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 2754.

werden; gehen doch z. B. in die EIJKMAN'sche Formel nicht weniger als neun verschiedene Daten ein, welche experimentell bestimmt werden müssen! Es wird daher manchem Fachgenossen nicht unlieb sein, von folgendem einfachen Kunstgriffe Kenntnis zu nehmen, der

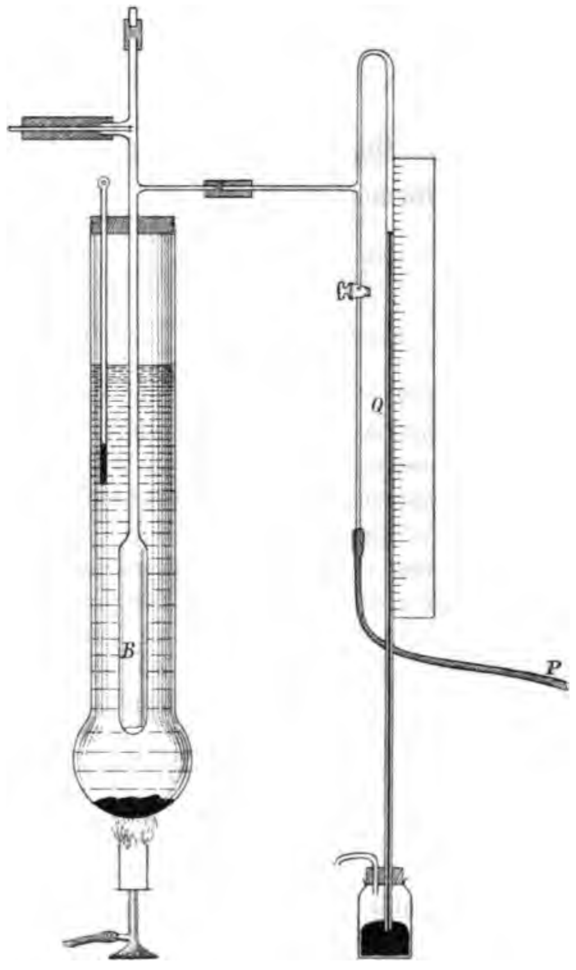


Fig. 2.

alle Korrektionen eliminirt. Mein Verfahren wurde schon im Februar 1899 ausgearbeitet[6] zwecks Dampfdichtebestimmung der Orthosalpetersäure, von welcher die folgende Publikation V handelt.

---

[6] Erst im Sommer und im Herbst darauf erfolgten die Publikationen von BLEIER und KOHN (*Monatsh. f. Chem.* 20 (1899), 505 und 909), deren Original

Ein VICTOR MEYER-Gefäfs B (Fig. 2) wird mit einem Manometer Q verbunden, an dessen oberem Ende sich ein in halbe Millimeter geteilter Mafsstab befindet, und mit der Wasserstrahlpumpe bei P ein Unterdruck von etwa 710 mm erzeugt, während das VICTOR MEYER-Gefäfs in den Dämpfen einer konstant siedenden Flüssigkeit, z. B. in einem Naphtalinbade (Siedepunkt 218°) in gleichmäfsiger Weise erhitzt wird. Lassen wir nach dem Absperren des zur Pumpe führenden Rohres eine abgewogene Menge G einer Substanz von dem bekannten Molekulargewicht M in üblicher Weise in das VICTOR MEYER-Gefäfs einfallen und lesen wir nach erfolgter Verdampfung, die meist in 2—3 Minuten beendigt ist, an dem Manometer die dadurch hervorgebrachte Druckvermehrung Δ ab, so ist bekanntlich

$$\frac{M \cdot \Delta}{G} = \text{Konst.},$$

also, wenn wir bei gleichbleibendem Luftdruck den Versuch mit einer zweiten Substanz von unbekanntem Molekulargewicht m wiederholen, von der g Gramm eine Druckvermehrung δ erzielen:

$$m = \frac{M \cdot \Delta \cdot g}{G \cdot \delta}.$$

Ist die Konstante des Apparates einmal bestimmt, so kann eine beliebige Anzahl solcher Molekulargewichtsbestimmungen hinter einander vorgenommen werden, solange der Barometerstand sich nicht ändert. Sollen die Versuche an einem anderen Tage mit anderem Luftdruck fortgesetzt werden, so ziehe ich es vor, wieder eine Vergleichssubstanz von bekanntem Molekulargewicht heranzuziehen, so dafs Korrektionen ganz vermieden werden.

Ich lasse hier zunächst einige Versuche mit organischen Substanzen folgen, die der Untersuchung der Orthosalpetersäure vorangingen.

---

ich nun nach Abfassung meiner vorliegenden Notiz einer genauen Durchsicht unterziehe. Trotz der mir jetzt erst in die Augen fallenden Ähnlichkeit der Versuchsanordnung halte ich die Mitteilung meiner ganz unabhängig gewonnenen Belege auch heute nicht für überflüssig. BLEIER und KOHN arbeiteten mit allen möglichen Korrektionen und erzielten sehr schöne Resultate. Mir kommt es dagegen darauf an zu zeigen, dafs sich mit den allereinfachsten in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln eine für den Zweck der Molekulargewichtsbestimmung völlig ausreichende Genauigkeit erzielen läfst und dafs die bei vielen Chemikern noch vorhandene Scheu vor solchen Bestimmungen daher ganz unberechtigt ist.

werden; gehen doch z. B. in die EIJKMAN'sche Formel nicht weniger als neun verschiedene Daten ein, welche experimentell bestimmt werden müssen! Es wird daher manchem Fachgenossen nicht unlieb sein, von folgendem einfachen Kunstgriffe Kenntnis zu nehmen, der

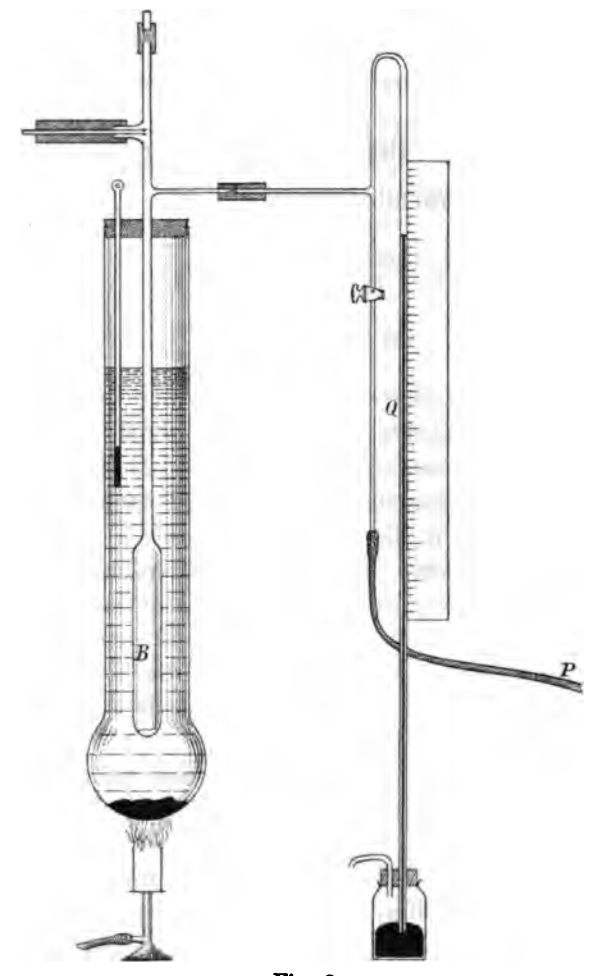


Fig. 2.

alle Korrektionen eliminirt. Mein Verfahren wurde schon im Februar 1899 ausgearbeitet[6] zwecks Dampfdichtebestimmung der Orthosalpetersäure, von welcher die folgende Publikation V handelt.

---

[6] Erst im Sommer und im Herbst darauf erfolgten die Publikationen von BLEIER und KOHN (*Monatsh. f. Chem.* 20 (1899), 505 und 909), deren Original

Ein Victor Meyer-Gefäfs B (Fig. 2) wird mit einem Manometer Q verbunden, an dessen oberem Ende sich ein in halbe Millimeter geteilter Mafsstab befindet, und mit der Wasserstrahlpumpe bei P ein Unterdruck von etwa 710 mm erzeugt, während das Victor Meyer-Gefäfs in den Dämpfen einer konstant siedenden Flüssigkeit, z. B. in einem Naphtalinbade (Siedepunkt 218°) in gleichmäfsiger Weise erhitzt wird. Lassen wir nach dem Absperren des zur Pumpe führenden Rohres eine abgewogene Menge G einer Substanz von dem bekannten Molekulargewicht M in üblicher Weise in das Victor Meyer-Gefäfs einfallen und lesen wir nach erfolgter Verdampfung, die meist in 2—3 Minuten beendigt ist, an dem Manometer die dadurch hervorgebrachte Druckvermehrung Δ ab, so ist bekanntlich

$$\frac{M \cdot \Delta}{G} = \text{Konst.},$$

also, wenn wir bei gleichbleibendem Luftdruck den Versuch mit einer zweiten Substanz von unbekanntem Molekulargewicht m wiederholen, von der g Gramm eine Druckvermehrung δ erzielen:

$$m = \frac{M \cdot \Delta \cdot g}{G \cdot \delta}.$$

Ist die Konstante des Apparates einmal bestimmt, so kann eine beliebige Anzahl solcher Molekulargewichtsbestimmungen hinter einander vorgenommen werden, solange der Barometerstand sich nicht ändert. Sollen die Versuche an einem anderen Tage mit anderem Luftdruck fortgesetzt werden, so ziehe ich es vor, wieder eine Vergleichssubstanz von bekanntem Molekulargewicht heranzuziehen, so dafs Korrektionen ganz vermieden werden.

Ich lasse hier zunächst einige Versuche mit organischen Substanzen folgen, die der Untersuchung der Orthosalpetersäure vorangingen.

---

ich nun nach Abfassung meiner vorliegenden Notiz einer genauen Durchsicht unterziehe. Trotz der mir jetzt erst in die Augen fallenden Ähnlichkeit der Versuchsanordnung halte ich die Mitteilung meiner ganz unabhängig gewonnenen Belege auch heute nicht für überflüssig. Bleier und Kohn arbeiteten mit allen möglichen Korrektionen und erzielten sehr schöne Resultate. Mir kommt es dagegen darauf an zu zeigen, dafs sich mit den allereinfachsten in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln eine für den Zweck der Molekulargewichtsbestimmung völlig ausreichende Genauigkeit erzielen läfst und dafs die bei vielen Chemikern noch vorhandene Scheu vor solchen Bestimmungen daher ganz unberechtigt ist.

1. Naphtalin. Naphtalinbad; Anfangsdruck 52.8 mm.

Vergleichssubstanz: Diphenyl; $M = 153.0$.

$G = 0.0267$ g, $\Delta = 26.2$ mm;
$g = 0.0376$ g, $\delta = 50.2$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
127.2	112.5

Die Differenz gegen die Theorie rührte offenbar wesentlich davon her, dafs die Manometerablesung in zu roher Weise erfolgt war. Weit bessere Übereinstimmung ergab sich, sobald ein genauerer, in $^1/_2$ mm eingeteilter Mafsstab eingesetzt wurde.

2. Diphenyl. Naphtalinbad; Anfangsdruck 57.3 mm.

Vergleichssubstanz: Naphtalin; $M = 127.2$.

$G = 0.0275$, $\Delta = 31.5$ mm;
$g = 0.0295$, $\delta = 29.0$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
153.0	148

Nachdem so die praktische Brauchbarkeit der gewählten Versuchsanordnung erwiesen war, ging ich zu zwei schön krystallisierten Körpern von bekannter Zusammensetzung, aber unbekanntem Molekulargewicht über, welche ich aus Phenylacetaldehyd durch Polymerisation erhalten habe. Je nach den Umständen bildet sich dabei entweder ein fester Körper, der aus heifsem Weingeist in weifsen, rhombisch geformten Prismen vom Schmelzpunkt 82—84° krystallisiert, oder ein anderer, in Weingeist sehr schwer löslicher Körper, der aus Aceton in kompakten Krystallen mit spiegelnden Flächen erhalten werden kann, die erst bei 153—154.5° schmelzen. Beide Körper hatten bei der Elementaranalyse die Bruttoformel C_8H_8O ergeben.

3. Polymerer Phenylacetaldehyd, Schmelzp. 82—84°. Phenanthrenbad (340°); Anfangsdruck 54.5 mm; langsame Verdampfung.

Vergleichssubstanz: Naphtalin; $M = 127.2$.

$G = 0.0541$, $D = 55.0$;
$g = 0.0289$, $d = 28.7$.

Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden:
119.2	130.2.

4. Polymerer Phenylacetaldehyd, Schmp. 153—154.5°. Phenanthrenbad (340°); Anfangsdruck 54.5 mm; langsame Verdampfung.

Vergleichssubstanz: Naphtalin; $M = 127.2$.

$$G = 0.0364,\ D = 47.1;$$
$$g = 0.0384,\ d = 49.9.$$

Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden:
119.2	126.7.

Diese Versuche erweisen, dafs die Polymerisationsprodukte des Phenylacetaldehyds sich selbst im Vakuum nicht verdampfen lassen, ohne wieder unter Rückbildung des Ausgangsmaterials fast quantitativ zu zerfallen. Dieses Ergebnis der Dampfdichtebestimmung bestätigte sich, als sowohl von dem Körper vom Schmelzpunkte 82—84°, als auch von demjenigen vom Schmelzpunkte 153—154.5° je eine Probe der Vakuumdestillation unterworfen wurde. In beiden Fällen bestand das Destillat nach dem Fraktionieren aus reinem Phenylacetaldehyd vom Siedepunkt 80° bei 12.5 mm Druck.

5. Hydrate der Salpetersäure.

In derselben Weise wurden die in nachfolgender Abhandlung beschriebenen Hydrate der Salpetersäure untersucht, unter Verwendung von Wasser als Vergleichssubstanz und bei einem anfänglichen Unterdruck von 710 mm. Die nachfolgenden Werte sind das Mittel aus je zwei gut übereinstimmenden Versuchen.

Verbindung	Molekulargewicht	
	Gefunden:	Berechnet:
H_5NO_5	32.57	32.78 × 3
H_3NO_4	39.13	40.23 × 2
$H_8N_2O_9$	34.99	35.76 × 5

Der Vergleich der gefundenen Werte mit den berechneten Molekulargewichten ergiebt also auch hier, dafs eine Dissoziation eintritt, die bei der Versuchstemperatur (95°) durchaus vollständig ist. Die gleiche Erfahrung machten kürzlich PICTET und GENEQUAND[7] mit der Diacetylorthosalpetersäure

[7] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2528.

$$\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix} > N(OH)_3$$

bei 140° unter gewöhnlichem Druck. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dafs diese schöne Verbindung sich wesentlich anders verhalten würde, wenn die genannten Autoren ihren Versuch in der hier beschriebenen Weise bei niederer Temperatur wiederholen wollten.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

V. Über Orthosalpetersäure $N(OH)_5$ und die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen.

Von

H. Erdmann.

Mit 2 Figuren im Text.

Nach der Analogie mit Phosphor und Arsen können folgende Wasserstoffsauerstoffverbindungen für die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs in Betracht kommen:

Brutto-formel	Konstitutions-formel	Molekular-gewicht	HNO_3 in %	Bildung aus dem Anhydrid
HNO_3	$O_2{>}N{-}OH$	62.58	100.00	$N_2O_5 + 1H_2O$
$H_4N_2O_7$	$O{<}{NO(OH)_2 \atop NO(OH)_2}$	143.04	87.52	$N_2O_5 + 2H_2O$
H_3NO_4	$O{=}N(OH)_3$	80.46	77.78	$N_2O_5 + 3H_2O$
$H_8N_2O_9$	$O{<}{N(OH)_4 \atop N(OH)_4}$	178.80	68.87	$N_2O_5 + 4H_2O$
H_5NO_5	$N(OH)_5$	98.34	63.63	$N_2O_5 + 5H_2O$

Die Orthosalpetersäure $N(OH)_5$, welche schon Mitscherlich in Händen zu haben glaubte und Berthelot[1] aus den Mischungswärmen von Salpetersäure mit Wasser erschlofs, hat mit der Schwefelsäure H_2SO_4 die Eigenschaft gemeinsam, nicht unzersetzt destillierbar zu sein,[2] dies kann aber kein Grund sein, an ihrer Existenz zu zweifeln. So folgert denn J. Wislicenus[3] gerade aus den Ergeb-

[1] *Compt. rend.* 78, 761; vergl. Thomsen, Thermo-chemische Untersuchungen III, S. 10.

[2] Roscoe, *Lieb. Ann.* 116 (1860), 204.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 972.

nissen von ROSCOE sehr richtig, dafs bei niederer Temperatur die Säure $N(OH)_5$ in der Kälte beständig ist. Ein Kalksalz dieser Orthosäure von der Formel:

$$(HO)_4N—O—Ca—O—N(OH)_4$$

erkannte DAMIEN in dem ebenfalls nur in der Kälte beständigen krystallisierten Calciumnitrat, in welchem sich der bei steigender Temperatur beginnende Zerfall der Orthosalpetersäure dadurch bemerkbar macht, dafs das Salz bereits bei gewöhnlicher Temperatur „in seinem Krystallwasser“ schmilzt. Die Konstitution dieses sauren orthosalpetersauren Calciums konnte aus dem molekularen Lichtbrechungsvermögen erschlossen werden.[4] Eine schöne Bestätigung fanden alle diese Beobachtungen soeben noch durch die Untersuchungen von PICTET und GENEQUAND,[5] denen es gelang, die Orthosalpetersäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in ein unzersetzt destillierbares Diacetylderivat von der Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_3—COO \\ CH_3—COO \end{matrix} \rangle N \langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

überzuführen.

Wer gegenüber solchen Thatsachen einen völlig ablehnenden Standpunkt einnimmt,[6] dem wird man wohl den Vorwurf einer einseitigen Auffassung kaum ersparen können, es sei denn, dafs er eigene Versuche für seine Ansicht beizubringen vermag. Sagt doch schon Altmeister PRIESTLEY, dem wir das Beste unserer Kenntnisse von der Salpetersäure verdanken, dafs „Betrachtung ohne Versuche jederzeit das Verderben echter Naturlehre gewesen“.[7] Da mir jedoch in den seitdem verflossenen Jahren keine solchen Versuche der Herren OSTWALD und KÜSTER bekannt geworden sind, will ich meinerseits nicht länger zögern, diejenigen Beobachtungen zu veröffentlichen, die ich seiner Zeit zu meiner eigenen Belehrung über die in Rede stehenden Verbindungen gemacht habe.

---

[4] KANONNIKOFF, Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen, *Journ. prakt. Chem.* **31** (1885), 321—363, S. 340.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2526.

[6] OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1899), 382; KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 74.

[7] Versuche und Beobachtungen über verschiedene Teile der Naturlehre (Wien und Leipzig 1780), I, Vorrede S. 4.

Orthosalpetersäure $N(OH)_5$.

Die Orthosalpetersäure $N(OH)_5$ krystallisiert in langen Nadeln, welche bei -35^0 schmelzen; sie siedet unter 13 mm Quecksilberdruck bei 40—40.5° unter Dissoziation (vgl. Abhdlg. IV. S. 429). Nur unterhalb -15^0 ist sie vollkommen beständig; leitet man bei dieser Temperatur trockene Luft durch eine mit etwas Wasser vermischte Orthosalpetersäure, so verdunstet das Wasser und reine Orthosalpetersäure bleibt zurück, die bei weiterem Luftdurchleiten ihre Zusammensetzung nicht mehr ändert. Zur Beschleunigung des Vorganges wurde die Verdunstung bei vermindertem Druck (600 mm Unterdruck) vorgenommen, und zwar in dem durch Fig. 3 veranschaulichten Apparat.

Fig. 3.
Verhalten von Salpetersäure gegen trockene Luft bei -15^0.

Die Flasche *A* wird mit der zu untersuchenden Salpetersäure, *B* mit destillierter Schwefelsäure, *C* mit Natronlauge beschickt; daran schliefst sich ein mit Hahn versehenes Vakuumgefäfs *V*, das Manometer *M* und der zur Pumpe führende Schlauch *P*. Die Luft tritt ein durch die Kapillare bei *L*, die man bei Beginn des Versuches an geeigneter Stelle abbricht, um die genügende Luftmenge einzulassen, und während des Versuches weiter verkürzt, wenn eindringende Staubteilchen den Luftstrom verlangsamen. Die Luft wird durch zwei Flaschen mit destillierter Schwefelsäure vorgetrocknet und durch zwei Rohre mit Phosphorpentoxyd vollends von Feuchtigkeit befreit. Die Versuche ergaben, dafs bei Temperaturen von -15^0 die Säure von der Zusammensetzung H_5NO_5 stabil ist:

Angewandte Säure	Erhaltene Säure	Berechnet für H_5NO_5
HNO_3 62.72 %	63.75 %	63.63 %.

Achtbasische Salpetersäure, $(HO)_4N—O—N(OH)_4$.

Über die achtbasische Salpetersäure, welche in ihrer Konstitution der krystallisierten Arsensäure $(HO)_4As—O—As(OH)_4$ sowie dem von der Thomasschlacke her wohlbekannten Tetracalciumphosphat $(caO)_4P—O—P(Oca)_4$ entspricht, liegt bereits eine ältere, sehr interessante Litteratur vor. Die dem hohen Molekulargewicht dieser Säure entsprechende relativ grofse Zähflüssigkeit (man wird an die syrupöse Arsensäure erinnert) fiel bereits GRAHAM[8] auf. In der nämlichen Arbeit „Über die Transpiration tropfbarer Flüssigkeiten“, welche für die Essigsäure ein glycerinartiges Hydrat $CH_3—C(OH)_3$ nachwies, dessen Ausflufszeit durch Kapillarröhren mehr als das Doppelte der bei reiner Essigsäure oder bei reinem Wasser beobachteten betrug, stellte der genannte Forscher fest, dafs für eine Säure von der Zusammensetzung $(HO)_4N—O—N(OH)_4$ die Ausflufszeit ein charakteristisches Maximum wird. Auch ROSCOE hatte diese Säure sehr oft in Händen, da er fand, „dafs Salpetersäure von verschiedener Konzentration durch Kochen eine Säure giebt, die 68—69 % HNO_3 enthält“.[9] Nur infolge eines Rechenfehlers hat er die Natur dieser Verbindung nicht erkannt; er nahm fälschlich an, dafs eine solche Verbindung 70 % HNO_3 enthalten müsse, während in Wirklichkeit der berechnete Wert 68.87 % beträgt.

Die achtbasische Salpetersäure krystallisiert in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt —39°. Die Analyse zweier Fraktionen dieser Krystalle ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $H_8N_2O_9$	Gefunden I.	Gefunden II.	Mutterlauge
HNO_3	68.87 %	69.06 %	69.10 %	68.75 %.

Dreibasische Salpetersäure, $O=N(OH)_3$.

Die dreibasische Salpetersäure krystallisiert in rhombisch geformten Krystallen, die in ihrer tafeligen Ausbildung an Silbernitrat erinnern. Ist ihr ein niederes Hydrat beigemengt, so werden die Krystalle schneeweifs und nehmen ein zuckerartiges Aussehen an. Sie schmilzt bei —34°; sowohl durch Beimengung wasserreicherer als auch durch Beimengung wasserärmerer Säure wird der Schmelzpunkt herabgedrückt:

[8] *Lieb. Ann.* **123** (1862), 93.
[9] *Lieb. Ann.* **116** (1860), 206.

Gehalt	79.58 %	77.78 %	76.83 %
Schmelzpunkt	−35.6°	−34.0°	−34.8°.

Vierbasische Salpetersäure, $O<\begin{matrix}NO(OH)_2\\NO(OH)_2\end{matrix}$.

Die Säure $H_4N_2O_7$ krystallisiert in kleinen, sternförmigen Aggregaten vom Schmelzpunkt −65.2° (gefunden 87.65 %, berechnet 87.52 % HNO_3) und siedet unter 15 mm Druck bei 48°. Hat die Säure nicht genau die richtige Konzentration, so werden beim Abkühlen nur undeutliche Warzen erhalten. Bei einem Gehalte von 86.22 % schmolzen diese Massen etwa bei −62.3°, bei 88.96 % aber schon bei −68°.

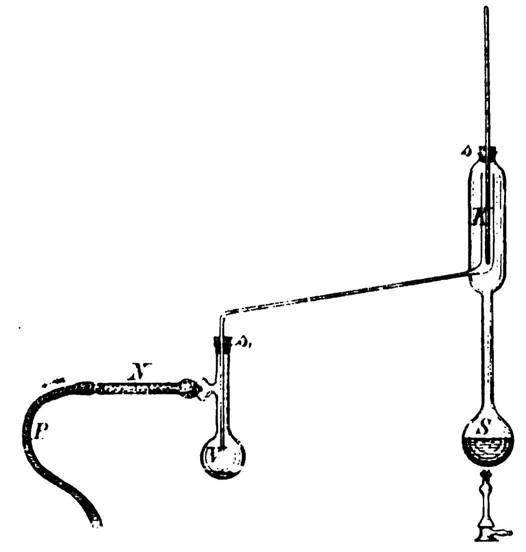


Fig. 4.
Siedepunktsbestimmung von Salpetersäure im Vakuum.

Den Schmelzpunkt der Säure HNO_3, die übrigens nicht besonders schön krystallisiert, fand ich bei −42°, den Siedepunkt bei 21.5° unter 24 mm Druck.

Zur Bestimmung der Siedepunkte diente der in Fig. 4 abgebildete Apparat. Das Siedegefäfs *S* ist mit einem Kahlbaum'schen Siedeaufsatz *K* zu einem einzigen Geräte verschmolzen, welches sich mir beim Destillieren aggressiver Flüssigkeiten schon oft nützlich erwiesen hat. Ebenso ist an die Vorlage *V*, welche bis zur halben Halshöhe in Eiswasser oder Kältemischung eingestellt wird, gleich ein Natronkalkrohr *N* angeschmolzen, welches den zur Pumpe

führenden Schlauch P vor raschem Verderben schützt. Die Schwierigkeit, dafs die Korkstopfen s und s_1 ebenfalls keine Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäuredämpfe besitzen, wurde in einfachster Weise dadurch beseitigt, dafs man die zuvor mit einer Spur Paraffinöl befeuchteten Korke mit einer Platinfolie von nur 0.0025 mm Dicke überkleidete. Diese Folie[10] ist ungemein schmiegsam, verhindert das absolute Dichtschliefsen der Korke in keiner Weise und hat dabei doch noch so viel Widerstandsfähigkeit, dafs sie bei einigermafsen geschickter Behandlung nicht einreifst. Für das Thermometer wird die Platinfolie mit dem Korkbohrer durchlocht. Macht man dieses Loch etwas kleiner als das des Korkes, so erhält man bei einiger Übung auch an dieser Stelle einen so schönen Schlufs, dafs die Korke nach beendigtem Versuch überhaupt keine Spur der Benutzung zeigen.

[10] Bezogen von Heraeus in Hanau.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

VI. Über gelbes Arsen.

Von

H. ERDMANN und M. v. UNRUH.

Mit 1 Figur im Text.

Über die verschiedenen Modifikationen des Arsens, speziell über die Existenz oder Nichtexistenz einer regulären, durch hellgelbe Farbe ausgezeichneten Form dieses Grundstoffs liegt bereits eine äufserst umfangreiche Litteratur vor, bezüglich deren wir auf die kürzlich in einer akademischen Schrift erschienene ausführliche kritische Besprechung verweisen können.[1] Aus den bisherigen Angaben über diesen Gegenstand läfst sich trotz der zahlreichen Widersprüche bereits mit ziemlicher Bestimmtheit entnehmen, dafs eine solche an den gelben Schwefel erinnernde und dem weifsen Phosphor vollkommen analoge, durchaus metalloïde Modifikation des Arsens thatsächlich besteht, aber bei gewöhnlicher Temperatur äufserst unbeständig ist.

ELSNER[2] hat anscheinend schon Pseudomorphosen dieses regulären Arsens in Händen gehabt, trotz der anderweitigen Erklärungsversuche von RETGERS.[3] Auch die gleichfalls von RETGERS bekämpften Beobachtungen von ROSE[4] und von COOKE[5] über reguläres Arsen sind im wesentlichen zutreffend, wenn auch erst BETTENDORF[6] im Jahre 1867 das gelbe Arsen durch Analysen genau festgestellt und seine grofse Veränderlichkeit betont. Die Hauptverdienste um

---

[1] M. v. UNRUH, Inauguraldissertation, Halle 1901, S. 30—56.
[2] *Journ. prakt. Chem.* 22 (1841), 344.
[3] *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 403.
[4] *Pogg. Ann.* 76 (1849), 75.
[5] *Am. Journ. Sci. (Sill.)* [2] 31, 91.
[6] *Lieb. Ann.* 144, 110.

die weitere Charakterisierung dieses höchst merkwürdigen Körpers haben sich SCHULLER,[7] GEUTHER,[8] PETERSEN,[9] MC LEOD[10] und LINCK[11] erworben, inzwischen erschien aber auch eine grofse Reihe anderer Arbeiten, die diesen Beobachtungen mehr oder weniger heftig bis in die neueste Zeit widersprachen und sich bemühten, die Ergebnisse der genannten Forscher als irrtümlich hinzustellen. Trotzdem konnte für uns, als wir diese Arbeit begannen, kaum ein Zweifel mehr sein, dafs das gelbe Arsen existiert und in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die relativ grofse Beständigkeit dieser Lösungen legte die Hoffnung nahe, durch ihre Untersuchung näheres über die Natur des im festen Zustande so überaus schnell veränderlichen Körpers zu erfahren.

Herstellung gelben Arsens.

a) Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung gelben Arsens wurde das käufliche, metallische Arsen von der Königlich Sächsischen Arsenikhütte zu Muldenhütten gewählt, welches sich als Handelsprodukt von sehr grofser Reinheit erwies; 10 g hinterliefsen beim Glühen nur 0.05 g Rückstand, der neben Spuren von Antimon und Wismut nur aus etwas Kohle und Sand bestand. Arsengehalt 99.5 %.

Zur Reinigung erhitzt LUDWIG[12] das Arsen mit etwas Jod; BÖTTGER[13] kocht es mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure; RETGERS[14] empfiehlt Behandlung mit Natronlauge oder Chlorwasser.

Am zweckmäfsigsten fanden wir, das Handelsarsen von $99\frac{1}{2}$ % noch einmal im Kohlensäurestrome zu sublimieren. Die arsenige Säure, die sich immer auf der Oberfläche bildet und die Haupt-

---

[7] *Wied. Ann. Phys. u. Chem.* N. F. **18** (1883), 321; Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn 1 (1883), 64; Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn 6 (1888), 94.

[8] *Lieb. Ann.* **240** (1886), 208—225.

[9] Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6. RÄKKE, naturvidensk. og mathem. Afdeling 7, 3; im Auszug von ihm selbst mitgeteilt in *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 601.

[10] *Chem. News* **70** (1894), 139.

[11] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 888; **33** (1900), 2284.

[12] *Arch. Pharm.* [2] **97** (1859), 23.

[13] *Journ. prakt. Chem.* [2] 2 (1870), 134.

[14] *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 404.

verunreinigung des Arsens ist, sublimiert zuerst weg und kann durch passende Erwärmung der Sublimationsglasröhre ganz herausgetrieben werden und zwar bei einer Temperatur, die unter dem Sublimationspunkt des Arsens (360—365°) liegt. Freilich bildet sich bald ein neuer Überzug, wenn das Arsen nicht völlig vor dem Zutritt von Luft bewahrt werden kann.

Aus diesem Grunde wurde das Arsen zu jedem Versuch erst durch allmähliche Erhitzung von dem Arsenigsäureüberzug befreit. Wann das Arsen rein ist, erkennt man in einem Glasrohre deutlich daran, dafs es metallischen Glanz annimmt, und in einem undurchsichtigen Rohre daran, dafs an der Mündung keine weifsen Sublimate mehr entstehen, sondern mit dem Kohlensäurestrom ein gelber Rauch entweicht.

b) Apparat zur direkten Herstellung einer haltbaren Schwefelkohlenstofflösung von gelbem Arsen.

Die Herstellung gelben Arsens ist zwar schon von Linck in seiner oben angeführten Abhandlung ausführlich und richtig beschrieben worden, aber nur in ganz kleinem Mafsstabe zwecks krystallographischer Untersuchungen. Um es dagegen in solchen Mengen zu erhalten, wie sie zu einer genaueren chemischen Untersuchung erforderlich sind, ist die Versuchsanordnung von Linck nicht geeignet. Dieser sowohl, wie die anderen Obengenannten haben alle in einem Glasrohre sublimiert, teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Druck, die einen im Wasserstoff-, die anderen im Kohlensäurestrom.

Wir haben eine grofse Reihe von Versuchen angestellt, um dieses gelbe Arsen in etwas gröfserer Menge ohne Unterbrechung der Sublimation zu erhalten und sind schliefslich zu einem Apparat gelangt, der es gestattet, gelbes Arsen in Mengen bis zu 15 g in einer Operation herzustellen.

Die mafsgebenden Gesichtspunkte für die Zusammenstellung des Apparates waren folgende:

1. Gelbes Arsen entsteht nur durch plötzliche starke Abkühlung des Arsendampfes. Also mufs das Arsen auf über 360° erhitzt werden und der Arsendampf mufs diese Temperatur beibehalten bis hinein in das zur Aufnahme des gelben Arsens bestimmte Gefäfs, da sonst der Arsendampf bei Abkühlung auf 360° als metallisch-glänzendes und bei Abkühlung auf ungefähr 210° als schwarzes

feinpulveriges Arsen sich absetzt. Die Verbindung des Sublimations- mit dem Abkühlungsgefäfs mufs also eine sofortige und starke Temperaturerniedrigung gestatten.

2. Als Material für das Sublimationsgefäfs erschien nach mehreren Versuchen ein Verbrennungsrohr nicht geeignet; infolge des geringen Wärmeleitvermögens des Glases bildet sich bei Sublimation von mehr als 10—12 g Arsen ein fest anschliefsender, dichter Pfropfen an der Übergangsstelle von der heifsen Sublimationstemperatur zu der niedrigen Temperatur des Abkühlungsgefäfses, so dafs eine weitere Sublimation unmöglich wird. Die Temperatur des Arsendampfes mufs also durch einen guten Wärmeleiter bis an das Ende des Sublimationsgefäfses über dem Kondensationspunkt des Arsens erhalten bleiben. Dies kann nur durch ein Metallrohr erreicht werden. Nun werden freilich die meisten Metalle in der Hitze von Arsen angegriffen; aber Aluminium erwies sich als geeignet: spezielle Versuche ergaben, dafs durch das verdampfende Arsen das Aluminium nicht verändert wird, sobald es nur gegen zu starke Erhitzung geschützt bleibt.[15]

3. Betreffs der Frage, ob es zweckmäfsiger ist im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck zu sublimieren, zeigte es sich aus verschiedenen Versuchen, dafs bei Anwendung des Vakuums ein luftdichter Verschlufs der Verbindungen schwer herzustellen war, oder dafs umgekehrt der Apparat durch Herstellung aus einem Stück zwar luftdicht wurde, aber schwierig zu behandeln war. Ein Zutritt von Luft mufs unbedingt ausgeschlossen sein, da sonst das gewonnene gelbe Arsen mit arseniger Säure verunreinigt ist. Deshalb wurde das Arsen bei gewöhnlichem Druck sublimiert.

4. Das Arsen mufs durch einen indifferenten Gasstrom in das Abkühlungsgefäfs getrieben werden. Als indifferent gegen heifses Arsen ist nach Retgers[16] Wasserstoff nicht zu betrachten, sondern nur Kohlendioxyd und Stickstoff. Wir wählten Kohlendioxyd, das im Kipp'schen Apparat aus Marmor entwickelt, gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet wurde.

5. Hauptsächlich mufste aber die Eigenschaft des gelben Arsens berücksichtigt werden, dafs es sich in trockenem, festem Zustande

---

[15] Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei 625° nach Violle (*Compt. rend.* **89** (1879), 702 und **94** (1882), 720, erwähnt in Nernst und Hesse: Siedepunkt und Schmelzpunkt, Braunschweig 1893, Vieweg, S. 122).

[16] *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 432 sagt Retgers, dafs sich Arsendampf auch mit freiem heifsen Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff verbindet.

sehr schnell in schwarzes Arsen umwandelt. Infolgedessen würde man durch nachheriges Eingiefsen eines Lösungsmittels nach beendeter Operation nur den allerletzten Teil des sublimierten gelben Arsens lösen können, während alles andere schon in schwarzes Arsen übergegangen ist, für welches ein Lösungsmittel bisher nicht bekannt ist. Es mufste also die Möglichkeit geschaffen werden, den heifsen Arsendampf direkt in das Lösungsmittel hineinzuleiten. Das beste Lösungsmittel für gelbes Arsen ist Schwefelkohlenstoff; dieser mufste also aufserdem vor zu grofser Erhitzung geschützt werden. Die Möglichkeit, viel gelbes Arsen zu erhalten, ist allein durch Erfüllung dieser Bedingung gegeben.

6. Schliefslich mufs der ganze Apparat vor Licht geschützt sein, weil gelbes Arsen sich bei Belichtung noch schneller als im Dunkeln in schwarzes umwandelt.

Nach diesen Gesichtspunkten ist der in Figur 5 skizzierte Apparat konstruiert.

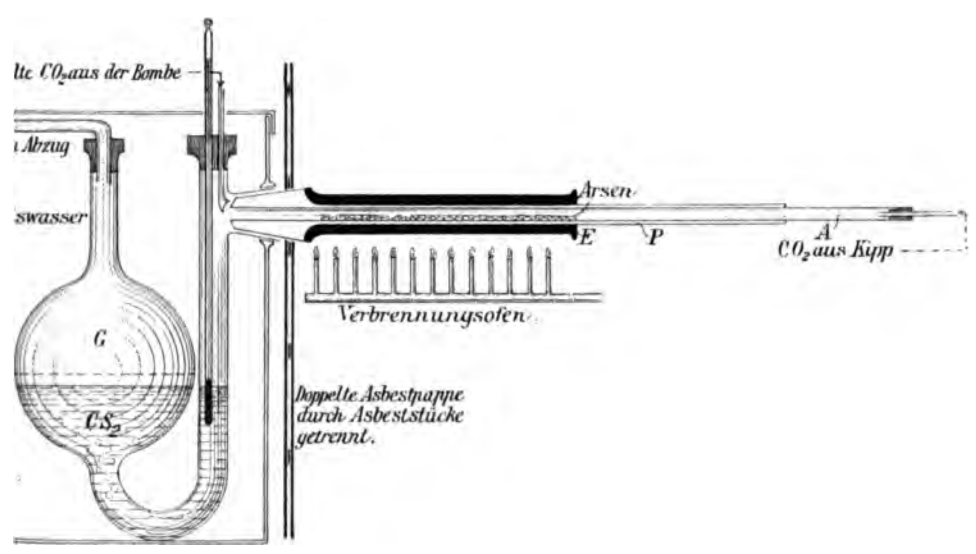


Fig. 5.
Apparat zur Herstellung gelben Arsens.

Das Aluminiumrohr A von etwa 3 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite, 1 m Länge, wurde mit Asbestpapier P 2 mm dick umwickelt und mit Wasserglas geleimt, und ein dicht anliegendes Eisenrohr E von 40 cm Länge wurde darüber geschoben. Aus diesem ragt das Aluminiumrohr auf der rechten Seite ungefähr 50 cm hervor

und wird durch Glasrohr und Kork mit dem Kohlensäureapparat verbunden. Der auf der linken Seite des Eisenrohres herausragende Teil des Aluminiumrohres wurde weiter mit Asbestpapier und Wasserglas umwickelt bis zu 15 mm Dicke und bildete so ein starkes, die Wärme schlecht leitendes, etwas konisches Asbestrohr, mit dem es in den weiten Hals des Aufnahmegefäfses *G* hineingeschoben wird. Das Eisenrohr wird in einem Verbrennungsofen zur dunkeln Rotglut erhitzt; das Arsen liegt an dieser Stelle in dem Aluminiumrohr, verdampft und behält seine Temperatur bis an die Mündung des Rohres bei.

Das Aufnahmegefäfs *G* ist aus Glas, hat die Form einer U-Röhre (2 cm weit, 20 cm hoch), deren einer Schenkel zu einer Kugel von 12 cm Durchmesser aufgeblasen ist; an dem anderen Schenkel befindet sich der weite, etwas konische Hals (4—5 cm lichte Weite), in welchen das dicke Asbestrohr genau hineinpafst. Durch die obere Öffnung der U-Röhre wird ein Thermometer und ein Glasrohr mit erweiterter Öffnung eingeführt und mit einem Kork befestigt. Durch dieses Rohr wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, der aus einer Bombe entnommen und durch eine lange Bleirohrschlange in einer Kältemischung auf -20^{0} abgekühlt[17] ist.

In das Aufnahmegefäfs sind ungefähr 300 ccm reiner Schwefelkohlenstoff eingefüllt. Die Gefahr zu grofser Erhitzung des letzteren ist durch den kalten Kohlensäurestrom beseitigt; denn die Temperatur an der Vereinigungsstelle der beiden Gase — des heifsen Arsendampfes im langsamen Kohlensäurestrom und des kalten, ungefähr 3—4mal stärkeren Stromes aus der Bombe — beträgt dicht unter dem Hals $+35^{0}$ bis $+45^{0}$, aber 1—2 cm über dem Schwefelkohlenstoff nur noch $+8^{0}$ bis $+15^{0}$, je nach der Schnelligkeit der beiden Gasströme.

Hinter dieses erste Aufnahmegefäfs sind noch zwei andere ebensolche Gefäfse angesetzt, die dieselbe Höhe und Rohrweite, aber eine kleinere Kugel (8 cm Durchmesser) haben und mit je 100 bis 120 ccm Schwefelkohlenstoff beschickt sind. Die Verbindung geschieht wieder mit Kork und Glasrohr. Diese beiden Gefäfse haben den Zweck, das in dem ersten Gefäfs nicht gelöste gelbe Arsen aufzufangen, und ermöglichen so gleichzeitig eine Löslichkeitsbestimmung

---

[17] Eine sehr gute Kältemischung erhält man mit dem als „Rohkalisalz“ steuerfrei in den Handel kommenden Stafsfurter Steinsalz, welches durch seinen Chlormagnesiumgehalt besser als Kochsalz wirkt: mit Eis erhält man bei längerem kräftigen Mischen leicht -28^{0}, mit Schnee sogar bis -30^{0}.

des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff. Aus dem dritten Gefäſs entweicht bei normalem Verlauf nur Kohlensäure mit Schwefelkohlenstoff. Daſs der Arsendampf nicht aus dem dritten Gefäſs in den Abzug getrieben wird, ist daran zu erkennen, daſs meistens schon das dritte Gefäſs, immer aber das zum Abzug führende Glasrohr nach der Operation rein bleibt ohne einen schwarzen Arsenansatz.

Die drei Glaſsgefäſse werden in eine Blechbüchse gestellt; der weite Hals der groſsen U-Röhre ragt aus der Büchse hervor, die deshalb in Höhe der Mitte des Halses in zwei Teile geteilt ist. Ein gut schlieſsender Deckel, mit einer Durchbohrung für den Thermometer und das Glasrohr zur Einführung des kalten Kohlensäurestromes, schützt den ganzen Apparat vor Licht.

Als Kühlung des Apparates genügt Eiswasser; dieses steht so hoch, daſs der konische Hals des ersten Gefäſses noch unter Wasser liegt. Eine stärkere Kühlung als $\pm 0^\circ$ hat sich nach längeren Versuchen als nicht notwendig erwiesen, da durch die Verdunstungskälte des Schwefelkohlenstoffs die Auſsenflächen der Gefäſse sich schon mit einer Eiskruste überziehen; auſserdem ist eine noch niedrigere Temperatur des Schwefelkohlenstoffs auch aus dem Grunde nicht zweckmäſsig, weil sich, wie später gezeigt werden wird, mit Abnahme der Temperatur auch die Löslichkeit des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff sehr verringert.

Auf diese Weise erhält man so viel gelbes Arsen in Schwefelkohlenstoff gelöst, als bei den gewählten Dimensionen und der angewandten Menge Lösungsmittel der Löslichkeit des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff bei ungefähr $\pm 0^\circ$ entspricht; wir erhielten daher in den 300 ccm Schwefelkohlenstoff des ersten Gefäſses — abzüglich 5—10 $^0/_0$ für die Verdunstung desselben in 1—2 Stunden — ungefähr 10—12 g gelbes Arsen, im zweiten Gefäſs 3—4 g; im dritten fand sich bei normalem Gang der Operation kein Arsen mehr vor.

c) Isolierung des gelben Arsens aus seiner Schwefelkohlenstofflösung in festem Zustande.

Die so erhaltene Lösung wird zunächst filtriert, da sich in dem ersten Gefäſs immer etwas schwarzes, pulveriges Arsen absetzt. Dies entsteht, sobald mehr Arsen sublimiert ist, als sich in dem Schwefelkohlenstoff lösen kann. Das nicht gelöste ist dann in die schwarze Form umgewandelt.

Die klar filtrierte Lösung kann sofort durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade etwas konzentriert werden, und zwar wenn sie bei +15° bis 20° aufbewahrt werden soll, auf ungefähr die Hälfte des Volumens.

Um zu prüfen, ob der Schwefelkohlenstoff gelbes Arsen gelöst enthält, bringt man einige Tropfen der filtrierten Lösung auf Filtrierpapier. Nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erscheint auf dem Filtrierpapier das gelbe Arsen in fester Form, das sich namentlich im Lichte sehr schnell schwärzt. An der Stärke der gelben Farbe des Fleckens und mehr noch an der mehr oder weniger schwarzen Färbung nachher kann man die Konzentration der Lösung ungefähr erkennen.

Um aus der Lösung das gelbe Arsen in festem Zustande als gelbes Pulver zu erhalten, wird die Lösung am besten in einem weiten Reagenzglase bis zur Sättigung konzentriert und dann in eine vollständig dunkel gehaltene Kältemischung (Kohlensäure-Äther) von mindestens −70° gebracht. Infolge des Löslichkeitsunterschiedes scheidet sich hierbei fast alles gelbe Arsen als gelbes Pulver ab. Den darüber befindlichen Schwefelkohlenstoff kann man entweder mit einer Pipette entfernen oder im Dunkeln dekantieren. Da sich bei Herausnahme des Reagenzglases die Temperatur des gelben Arsens nur allmählich erhöht, so bleibt das Arsen noch einige Zeit gelb, mufs aber zur Aufbewahrung sofort wieder in die Temperatur der Kältemischung gebracht werden.

Handelt es sich um die Isolierung kleinerer Mengen, so kann der Schwefelkohlenstoff auch durch Abdestillieren entfernt werden, oder durch Einleiten indifferenter Gase, z. B. von Kohlensäure oder Acetylen im Dunkeln. Hierbei bildet sich aber immer schon etwas schwarzes Arsen, und der Rest wandelt sich auch schnell um, falls er nicht sofort in eine Temperatur von −70° oder tiefer gebracht wird.

Eigenschaften des gelben Arsens.

Das gelbe Arsen ist ein fester Körper, der eine besondere Modifikation des Arsens darstellt.

Sein spezifisches Gewicht ist von Linck[18] zu 3.882 berechnet worden; Petersen[19] glaubte es zu 4.68—4.70 bestimmt zu haben; aber aus seinen Angaben über die hierzu angewandte Methode geht

---

[18] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 888.
[19] *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 601.

hervor, dafs er nicht das spezifische Gewicht des gelben, sondern das des schwarzgrauen Arsens bestimmt hat, in welches sich das gelbe sofort umgewandelt haben mufste. Eine Methode, das spezifische Gewicht des gelben Arsens direkt zu bestimmen, ist bisher noch nicht bekannt.

Das gelbe Arsen ist krystallinisch; und zwar hat es schon Linck nach eingehender krystallographischer Untersuchung als regulär erkannt. Filtriert man eine kochend gesättigte Schwefelkohlenstofflösung des gelben Arsens, so scheiden sich infolge der plötzlichen Abkühlung auf dem Filter Körner bis 2 mm Gröfse aus, die schon mit blofsem Auge als glitzernde Krystalle zu erkennen sind. So lange das Filter noch Schwefelkohlenstoff enthält, bleiben sie, wenn sie vor direkter Belichtung geschützt sind, zitronengelb bis dunkelgelb. Bei langsamer Abkühlung werden unschwer noch gröfsere Krystalle erzielt.

Der Knoblauchgeruch des Arsendampfes rührt von dem darin fein verteilten gelben Arsen her. Diese schon von Linck gemachte Beobachtung haben wir ebenfalls bestätigt gefunden; denn wenn man festes gelbes Arsen hergestellt hat, so tritt dieser Geruch auf und bleibt so lange bestehen, bis sich alles gelbe Arsen in schwarzes umgewandelt hat. Dieses schwarze Arsenpulver riecht dagegen nicht.

Das gelbe Arsen ist reines Arsen; denn das gelbe Arsen wandelt sich in das schwarze, feinpulverige um, und dieses wieder bei Erhitzung auf 360° in krystallisiertes; und man kann das schwarze, aus dem gelben entstandene Arsenpulver wieder zur Herstellung von gelbem Arsen benutzen.

Die Lichtempfindlichkeit des festen gelben Arsens ist sehr grofs; bei jeder Art von Belichtung wandelt es sich mehr oder weniger schnell in schwarzes Arsen um. Linck giebt hierüber an, dafs die Dauer der Umwandlung im zerstreuten Tageslicht drei Minuten, im polarisierten Licht $1^1/_2$ Minuten beträgt, und dafs hierbei die Umwandlung im violetten und ultravioletten Spektrumteil am schnellsten, im gelben am langsamsten vor sich geht. Wir haben gefunden, dafs direkte Sonnenstrahlen die Umwandlung schon in weniger als einer Minute bewirken; bei Acetylen- oder Magnesiumlicht dauert sie etwas länger; Auerlicht und nächstdem ein Gaslicht aus einem Schnittbrenner sind weniger wirksam; in einem Dunkelzimmer, das nur von einer photographischen Lampe mit gelbem Glas beleuchtet wurde, dauerte die Umwandlung 5—6 Minuten. Auch bei sehr

tiefen Temperaturen wird die Lichtempfindlichkeit nicht geringer; trockenes gelbes Arsen durch flüssige Luft auf -180^0 abgekühlt, wandelte sich ebenso schnell um wie bei Zimmertemperatur. Die Lichtempfindlichkeit des gelben Arsens ist also bei verschiedenen Lichtarten auch sehr verschieden, in Bezug auf die Temperatur aber gleich grofs.

Die Beständigkeit des gelben Arsens, also die Möglichkeit, es als gelb bleibendes Pulver aufzubewahren, ist bis jetzt bestritten worden. Hierüber sagt schon Schuller, dafs die Umwandlung des gelben in schwarzes Arsen „weder durch Lichtabschlufs noch durch Abkühlung verhindert werden“ könne. Dies ist aber nach unseren Versuchen nicht ganz zutreffend. Denn bei vollständigem Lichtabschlufs läfst sich das gelbe Arsen in festem Zustande durch sehr grofse Abkühlung als gelbes und gelbbleibendes Pulver aufbewahren, wenn die Temperatur unter -65 bis -70^0 gehalten wird. Diese Temperaturgrenze haben wir durch folgende Versuche festgestellt:

In einem Reagenzglase wurde eine 3 $^0/_0$ige Lösung konzentriert, wobei durch Umschütteln das an der Wandung anhaftende gelbe feste Arsen wieder in den noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff in Lösung gebracht wurde. Nach vollständigem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs im Dunkeln, wobei nur etwas Arsen schwarz geworden war, wurde das Reagenzglas mit dem darin befindlichen festen gelben Arsen sofort in eine Flasche mit flüssiger Luft gestellt und dunkel aufbewahrt. Nach fünf Tagen war das vorher gelb gebliebene Arsen noch ebenso gelb; die beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs entstandenen schwarzen und braunen Flecken hatten sich nicht vergröfsert.

Also ist bewiesen, dafs sich gelbes Arsen bei Dunkelheit und -180^0 aufbewahren läfst, ohne dafs eine Umwandlung in schwarzes eintritt.

Nachdem so eine untere Grenze hierfür festgestellt war, wurden dieselben Versuche mit einer Äther-Kohlensäuremischung gemacht.

Hierzu wurde eine ebensolche Flasche benutzt, wie zur Aufbewahrung von flüssiger Luft.

Eine Kältemischung aus 1 l = 720 g Äther und 250 g fester Kohlensäure gab als Anfangstemperatur -70^0. Nachdem in diese in derselben Weise wie oben ein Reagenzglas mit trockenem gelben Arsen hineingestellt war, wurde dasselbe nach je 10—16 Stunden

auf einen kurzen Augenblick im Dunkeln herausgezogen und nur solange als zur Erkennung der Farbe nötig belichtet.

Nach	15	Stunden	bei	-64^0	war das Arsen gelb,
„	24	„	„	-60^0	„ etwas bräunlich,
„	40	„	„	-56^0	„ braun,
„	48	„	„	-52^0	„ schwarzbraun,
„	64	„	„	-47^0	„ schwarz,
„	72	„	„	-36^0	„ schwarz.

Ein zweiter Versuch, von -85^0 anfangend, gab dasselbe Resultat: bei -60^0 fing das gelbe Arsen an sich zu bräunen. Es ist also festgestellt, dafs gelbes Arsen im Dunkeln bei Temperaturen unter -60^0 als gelbes Pulver haltbar ist, dafs sich aber bei Belichtung bei jeder Temperatur schwärzt, und zwar liefs sich im Lichte ein merklicher Unterschied in der Schnelligkeit der Umwandlung bei Wärme und Kälte nicht beobachten.

Der grofse Unterschied in der Beständigkeit von gelbem Arsen in gelöstem und in festem Zustande läfst sich zu einem recht überraschenden Experiment verwerten. Füllt man in zwei Reagierröhren von gleicher Gröfse ein und dieselbe Lösung von Arsen in Schwefelkohlenstoff und läfst die eine Probe ruhig im Lichte stehen, während man die andere durch Einbringen in ein durchsichtiges Vakuumgefäfs mit flüssiger Luft, Kohlensäure-Äthergemisch oder einem anderen Kältemittel auf -80^0 abkühlt, so zeigt sich nach dem Wiederherausnehmen die gekühlte Probe vollständig zersetzt und in metallisches Arsen umgewandelt, während die nicht gekühlte unverändert geblieben ist. Dem Photochemiker ist eine analoge Erscheinung geläufig: auch Halogensilber wird in der Gelatineschicht erst dann empfindlich gegen Belichtung, wenn es nicht mehr darin gelöst ist, sondern sich als trübende Masse abgeschieden hat.

Von Einflufs auf die Schnelligkeit der Umwandlung scheint es aber zu sein, ob sich das gelbe Arsen auf Glas oder auf Metall niederschlägt. Denn die verschiedenen Versuche, einen Apparat aus einem anderen Material als Glas herzustellen, waren erfolglos, weil das gelbe Arsen nur auf Glas oder auf schwarzem Papier kurze Zeit gelb blieb, während die Umwandlung auf Eisen, Aluminium Zinkblech, Blei u. s. w. viel schneller vor sich ging. Um diese merkwürdigen Verhältnisse, die noch nicht erklärt werden können, näher nachzuprüfen, wurde gelbes Arsen in einem weiten Glasgefäfs auf-

gefangen, das mit schwarzem Kartonpapier mit eingelegten Stücken von Eisenblech, verzinktem Eisenblech, Bleiblech und Aluminiumblech beschickt war. Nach beendeter Sublimation war auf dem Glas viel, auf dem schwarzen Papier etwas, auf den Metallstücken gar kein gelbes Arsen sichtbar.

Die Löslichkeit des gelben Arsens ist in Schwefelkohlenstoff am gröfsten, geringer in Benzol und noch geringer in Essigäther. Deshalb haben wir für unsere Versuche nur Schwefelkohlenstoff angewandt und die Löslichkeit darin bestimmt:

Nahe beim Siedepunkt desselben, also ungefähr

bei	$+46^0$	lösen	sich	11 g	Arsen	in	100	ccm	CS_2
„	$+18$—20^0	„	„	7.5—8.0 g	„	„	100	„	CS_2
„	$+12^0$	„	„	5.5—6.0 g	„	„	100	„	CS_2
„	$\pm 0^0$	„	„	3.8—4.0 g	„	„	100	„	CS_2
„	-15^0	„	„	2.0—2.5 g	„	„	100	„	CS_2
„	-60^0	„	„	0.8—1.0 g	„	„	100	„	CS_2
„	-80^0 bis -85^0 ist nichts mehr löslich.								

Die Löslichkeit beim Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs wurde gefunden durch Bestimmung des Prozentgehaltes einer heifsgesättigten Lösung; die Löslichkeit bei $+18^0$ bis 20^0 dadurch, dafs eine heifsgesättigte Lösung bei Zimmertemperatur zwei Stunden stehen gelassen wurde und die Menge des noch in Lösung befindlichen Arsens bestimmt wurde; ebenso die Löslichkeit bei $+12^0$.

Die Löslichkeit bei $\pm 0^0$ und bei -15^0 geht daraus hervor, dafs bei Herstellung von gelbem Arsen in den beiden Gefäfsen übereinstimmend niemals mehr als eine $4\,^0/_0$ige bezw. $2.5\,^0/_0$ige Lösung erhalten wurde, während sich auf dem Boden der U-Röhren sehr viel schwarzes pulveriges Arsen angesammelt hatte. Es war dies offenbar gelbes sublimiertes Arsen, das sich in dem Schwefelkohlenstoff nicht mehr lösen konnte und daher in wenigen Minuten auch bei Lichtabschlufs schwarz werden mufste.

Die Löslichkeit bei -60^0 und bei -80^0 wurde dadurch gefunden, dafs eine auf diese Temperatur abgekühlte Lösung das nicht mehr lösliche Arsen abscheidet, so dafs nach Absetzenlassen desselben 10 ccm des darüberstehenden Schwefelkohlenstoffs herauspipettiert werden konnten. Der prozentische Gehalt an Arsen dieser 10 ccm betrug bei -60^0 bis -65^0 in mehreren Bestimmungen 0.8 bis 1.0; die auf -80^0 bis -85^0 abgekühlte Lösung hinterliefs, auf

Filtrierpapier aufgetropft, nach dem Verdunsten des Schwefekohlenstoffs keinen schwarzen Arsenfleck mehr.

Wird eine Arsenlösung in Schwefelkohlenstoff vor solchen Einflüssen bewahrt, die ein Auskrystallisieren des gelben Arsens zur Folge haben, so gelingt es überhaupt nicht, das darin enthaltene gelbe Arsen durch Belichtung oder durch andere Einflüsse in metallisches Arsen zu verwandeln. Wohl aber scheidet sich allmählich ein rotbrauner, meist an der Glaswand haftender Niederschlag ab, der in seinem Aussehen lebhaft an den roten Phosphor erinnert und eine von dem metallischen Arsen wie von dem gelben Arsen vollkommen verschiedene dritte Modifikation dieses Grundstoffs ist. Diese Umwandlung vollzieht sich übrigens recht langsam In einer 4 %igen Lösung, die 7 Monate lang unberührt, dreifach vor Licht geschützt aufbewahrt worden war, konnte nach dem Filtrieren noch 1.5 % gelbes Arsen nachgewiesen werden.

Durch Belichtung gelingt es, den Abscheidungsprozefs etwas zu beschleunigen. Das rotbraune Arsen ist lichtbeständig und geht dabei nicht etwa in metallisches Arsen über. Es ist in dünnen Schichten durchscheinend. Es wurde nicht ganz frei von Schwefel erhalten. Sehr wahrscheinlich ist es identisch mit dem von Geuther[30] angegebenen braunen Arsen, das er durch Reduktion von arseniger Säure mit Phosphortrichlorid erhalten hat. Zur Identifizierung müfste eine spezifische Gewichtsbestimmung ausgeführt werden; dies ist aber bis jetzt noch nicht möglich gewesen, weil die auch in längerer Zeit sich ausscheidenden Mengen zu gering hierfür sind.

Molekulargewichtsbestimmung des gelben Arsens.

Das gelbe Arsen ist die einzige Arsenmodifikation, die sich in einem Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff, ohne Veränderung löst und beim Entfernen des Lösungsmittels sich wieder in fester Form abscheidet. Zu einer Bestimmung seiner Molekulargröfse wurde daher zunächst eine möglichst konzentrierte Lösung hergestellt, indem sie gleichzeitig durch Zugabe von porösen Chlorcalciumstücken beim Kochen von dem möglichen Wassergehalt befreit wurde. Die konzentrierte Lösung wurde in 40° warmem Wasser und dunkel bis zum Gebrauch aufbewahrt, damit sie nicht durch Abkühlung und daraus resultierende Ausscheidung von gelbem Arsen verdünnter

[30] Jenaisch, *Zeitschr. f. Medizin u. Naturw.* 10 Suppl. (1875), 123.

wurde und damit andererseits das Vakuumgefäfs durch Hineingiefsen der Lösung nicht abgekühlt wurde. Darauf wurde der reine Schwefelkohlenstoff durch den Apparat destilliert, bis das Vakuumgefäfs gut erwärmt und das Thermometer bei einem Volumen von 10—15 ccm Schwefelkohlenstoff einen konstanten Siedepunkt zeigte, der mit dem für den kurz vorher abgelesenen Barometerstand „normalen“ Siedepunkt[21] übereinstimmte. Ohne Unterbrechung des gleichmäfsigen Siedens wurde dann der Dampf durch das Ableitungsrohr geführt, der im Vakuumgefäfs enthaltene Schwefelkohlenstoff schnell ausgegossen und die Arsenlösung (10 ccm) hineinfiltriert. Der hierzu benutzte Trichter mit Filter war im Luftbade vorher auf 40—45° angewärmt, damit sich beim Filtrieren kein gelbes Arsen abscheiden konnte. Nach schneller Herstellung der Verbindungen erwärmte der Dampf die Lösung zum Sieden: das Beckmann-Thermometer stellte sich sehr schnell konstant (ca. 1 Minute) ein; der Siedepunkt wurde abgelesen, hierauf sofort der Dampf umgeschaltet und zur Bestimmung des Volumens und der Arsenmenge aus der Lösung im Vakuumgefäfs mit einer Pipette 10 ccm entnommen. Letztere war vorher mit Schwefelkohlenstoff benetzt; das Ansaugen geschah am besten entweder durch Anschliefsen an einen evakuierten Exsikkator oder mit einem Gummiball, wie er zu Zerstäubungsapparaten gebraucht wird. Die in diesen 10 ccm enthaltene Menge gelben Arsens wurde bestimmt durch Abdestillieren oder durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum mit einem Kohlensäurestrom. Vorherige Versuche hatten ergeben, dafs beide Methoden der Vertreibung des Schwefelkohlenstoffs gleiche Resultate lieferten; also ist das gelbe Arsen beim Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs (46.25° bei 760 mm) noch nicht flüchtig, während es nach Schuller[22] bei einer „für die Hand noch erträglichen Hitze sich verflüchtigt“.

Die Berechnung des Molekulargewichtes geschah nach der (Abhandlung III, S. 419) angegebenen Formel:

$$M = \frac{19.40 \cdot p\,\%\,\mathrm{As}}{\Delta}$$

Die ganze Bestimmung geschah bei Tageslicht; der Kochkolben K war mit einem Tuch, das WVG mit einem biegsamen Bleiblechmantel vor direkter Einwirkung des Tages- bezw. des Auerlichtes

---

[21] Siehe Abhandlung II, S. 410.

[22] *Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn* **6** (1888), 94.

geschützt. Absolute Dunkelheit ist nicht notwendig, da die Arsenlösung sich sehr gut einige Minuten hält. Die Dauer der Bestimmung betrug 3—6 Minuten.

Die Molekulargröfse des gelben Arsens in Schwefelkohlenstofflösung ergab sich übereinstimmend zu 300 = As_4.

1. Bestimmung:

759.0 mm; Sdp. 0.935° (normal 0.936°); Sdp. der Lösung 1.135°; $\Delta = 0.200°$; die 10 ccm enthielten 0.3120 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 3.12}{0.200} = 302.7 = As_4.$$

2. Bestimmung:

748.3 mm; Sdp. 0.495° (normal 0.493°); Sdp. der Lösung 0.575°; $\Delta = 0.080°$; die 10 ccm enthielten 0.1140 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 1.14}{0.080} = 276.5$$

Die Lösung war zu wenig konzentriert, die Sdp.-Erhöhung zu gering; ein Ablesefehler um 0.002° giebt eine Änderung um ± 7, ein Wägefehler um 1 mg eine solche um ± 3.

3. Bestimmung:

746.6 mm; Sdp. 0.422° (normal 0.422°); Sdp. der Lösung 0.515°; $\Delta = 0.093$; die 10 ccm enthielten 0.1448 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 1.448}{0.093} = 302.1 = As_4.$$

Diese drei Bestimmungen waren mit Arsenlösung ausgeführt die zum Teil schon längere Zeit aufbewahrt war. Es wurden deshalb noch zwei Bestimmungen gemacht, für welche der Schwefelkohlenstoff kurz vorher gereinigt war und sofort nachher zur Herstellung des gelben Arsens verwendet wurde. Ebenso wurde das Molekulargewicht mit dieser kurz vorher bereiteten Lösung bestimmt. Zwei Versuche ergaben ebenfalls As_4.

4. Bestimmung:

749.2 mm; Sdp. 0.528° (normal 0.529°); Sdp. der Lösung 0.625° bis 0.627° = 0.626°; Erhöhung $\Delta = 0.098$; 10 ccm = 0.1518 g.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 1.518}{0.098} = 300.4 = As_4.$$

5. Bestimmung:

749.2 mm; Sdp. 0.530° (normal 0.529°); Sdp. der Lösung 0.920° bis 0.918° = 0.919°; Erhöhung 0.389°; 10 ccm = 0.6125 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 6.125}{0.389^0} = 305.6 = As_4.$$

Demnach ist die Molekulargröfse des gelben Arsens in Schwefelkohlenstofflösung As_4.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

VII. Über die Konstitution des Arsensesquioxyds.

Von

H. Erdmann.

Schon Berzelius[1] hat den Gedanken ausgesprochen, daſs die isomeren Formen des Arsensesquioxyds den allotropischen Modifikationen des freien Arsens entsprechen. Durch das Ergebnis der vorstehenden Abhandlung erscheint nun das gelbe Arsen direkt als der nämliche Körper wie Arsendampf, als As_4 in festem Zustande. Es ist naheliegend, auch das glasige Arsensesquioxyd als unverändertes As_4O_6 aufzufassen, da es sich ebenfalls direkt als erstes Verdichtungsprodukt des dampfförmigen Arsensesquioxyds niederschlägt, dessen Dampfdichte innerhalb weiter Grenzen der Formel As_4O_6 entspricht.[2] Somit entsteht die Frage, ob zwischen glasigem Arsensesquioxyd und gelbem regulären Arsen ein engerer Zusammenhang besteht. Nach den von Victor Meyer[3] aufgestellten Formeln durfte dies nicht der Fall sein; das Experiment spricht aber, wie wir gleich sehen werden, nicht für diese Formeln.

Bei der auſserordentlichen Kurzlebigkeit, welche das gelbe Arsen bei gewöhnlicher Temperatur selbst unter Lichtabschluſs besitzt, konnten nur solche Reduktionsversuche Aussicht auf Erfolg bieten, bei denen das Arsen sofort im Entstehungszustande durch ein geeignetes Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, aufgenommen und dadurch vor Zersetzung bewahrt wird. So muſste z. B. vom Hydrazinhydrat, welches (im Gegensatz zu Hydroxylamin) Arsensesquioxyd leicht und glatt schon in der Kälte zu Arsen reduziert, deswegen abgesehen werden, weil Hydrazinhydrat einen Zusatz von Schwefelkohlenstoff nicht verträgt, sich vielmehr mit diesem unter Erhitzung zu einem krystallisierten, farblosen Körper vereinigt.

---

[1] *Lieb. Ann.* **49** (1844), 254.

[2] Mitscherlich, *Ann. Chim. Phys.* [2] **19**; Victor Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12** (1879), 1112.

[3] l. c.

Nun hätte man zwar aus der Form, in welcher das metallische Arsen aus der Lösung von Arsensesquioxyd in Hydrazinhydrat herauskommt, Schlüsse ziehen können: indessen dazu erschienen mir die von mir erhaltenen Krystalle nicht deutlich genug ausgeprägt.

Dagegen ergab schon der erste Versuch mit Zinkstaub bei Gegenwart von Chlormagnesiumlösung ein positives Resultat. Bei weitem die Hauptmenge des angewandten Arsensesquioxyds blieb zwar bei der Behandlung mit diesem ungemein milden Reduktionsmittel unverändert, aber der zugesetzte Schwefelkohlenstoff gab doch nach dem Konzentrieren unzweifelhaft die charakteristischen Reaktionen des gelben Arsens. Nun wurden weitere Versuche mit Chlormagnesium und mit anderen Salzen angestellt und die erhaltenen Mengen gelben Arsens gewichtsanalytisch festgestellt. Das angewandte glasige Arsensesquioxyd war frisch von den Muldener Hütten bezogen und noch nicht porzellanartig geworden; es wurde in feingepulvertem und gebeuteltem Zustande verwendet. Der Schwefelkohlenstoff war rein (vgl. oben Abhandlung II, S. 408) und frisch destilliert. Auf auch nur einigermaſsen quantitative Ausbeuten war bei derartigen Umsetzungen zunächst unter keinen Umständen zu rechnen; immerhin hat jeder einzige Versuch eine wägbare Menge gelben Arsens geliefert.

Zu jedem einzelnen Versuch wurden angewandt:

5 g Arsensesquioxyd;
20 g Zinkstaub;
200 ccm Schwefelkohlenstoff.

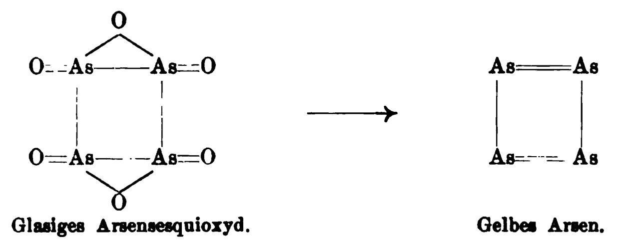
Dazu kam beim ersten Versuch eine Lösung von 20 g Borax in 200 ccm Wasser; die Mischung wurde in einer Halbliterflasche 24 Stunden lang durchgeschüttelt; beim Öffnen zeigte sich kein Druck. Bei einem weiteren Versuche wurden an Stelle des Borax 10 g Chlorammonium angewandt, ebenfalls in 200 ccm Wasser gelöst; bei einem dritten Versuche 100 ccm Chlormagnesiumendlauge, verdünnt mit 100 ccm Wasser. Bei diesem letzten Versuche wurde drei Tage lang geschüttelt.

	Borax	Salmiak	Chlormagnesium
Ausbeute an gelbem Arsen	0.03 g	0.04 g	0.04

Als ferner 200 ccm Schwefelkohlenstoff mit 200 ccm Wasser, 100 g Zinkstaub und 10 g Arsensesquioxyd in einen Kolben gemischt und durch einen Tropftrichter 10 ccm 50 $^0/_0$ige Essigsäure im Laufe

einer Stunde unter Umschütteln langsam zugegeben wurden, bildete sich neben reichlichen Mengen von Arsenwasserstoff wieder gelbes Arsen. Der Arsenwasserstoff wurde durch Einleiten in die untere Öffnung eines angezündeten Bunsenbrenners unschädlich gemacht. Die Menge des entstandenen gelben Arsens wurde zu 0.09 g ermittelt. Es sind das 1.2 $^0/_0$ derjenigen Menge, welche entstehen könnte, wenn sämtliches angewandte Arsensesquioxyd in gelbes Arsen übergeführt würde. Es ist mir ganz aufser Zweifel, dafs sich bei weiterem Studium der Reaktion unter geeigneten Bedingungen trotz der aufserordentlichen Leichtzersetzlicheit des gelben Arsens noch bedeutend bessere Ausbeuten werden erzielen lassen.

Der Umstand, dafs das bisher nur auf pyrogenem Wege erhaltene Arsen As_4 sich aus dem glasigen Arsensesquioxyd As_4O_6 durch äufserst vorsichtige Reduktion in der Kälte bildet, scheint mir darauf hinzudeuten, dafs diese beiden Stoffe eine sehr ähnliche Konstitution besitzen. Ich nehme an, dafs in dem Arsensesquioxyd bereits ein Ring von vier Arsenatomen vorhanden ist. Dadurch erscheint das Arsen in dieser Verbindung fünfwertig. Bei der Reduktion geht es unter Verlust sämtlichen Sauerstoffs in den dreiwertigen Zustand über:



Glasiges Arsensesquioxyd. Gelbes Arsen.

Es sei daran erinnert, dafs WALDEN[4] auf Grund der bei der Elektrolyse beobachteten Gesetzmäfsigkeiten noch in der wässerigen Lösung des Arsensesquioxyds wenigstens zwei mit einander verbundene Atome fünfwertigen Arsens annimmt. Aus meiner Formel läfst sich diese WALDEN'sche Vorstellung leicht ableiten, während sie dagegen mit keinem der beiden von VICTOR MEYER[5] aufgestellten Konstitutionsbilder vereinbar ist.

---

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 49.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 1112.

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.

Die Reduktion der Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure.

Von

F. A. Gooch und L. B. Stookey.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure haben Bunsen[2] und Mohr[3] vorgeschlagen, die zu untersuchende Substanz mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wobei das Pentoxyd entsprechend der Gleichung:

$$V_2O_5 + 2HCl = V_2O_4 + H_2O + Cl_2$$

in Tetroxyd übergeht, und dann das freigemachte Chlor jodometrisch zu bestimmen.

Als Czudnowicz[4] diese Reaktion ausführte, das sich aus dem kochenden Gemisch von Vanadinsäure und Chlorwasserstoffsäure entwickelnde Chlor in arseniger Säure von bekanntem Gehalt auffing und den Überschufs der arsenigen Säure mit Jod bestimmte, konnte er keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Andererseits gelang es Gibbs,[5] die geringen Mengen Vanadinpentoxyd, die in den Vanadinwolframaten und anderen komplexen Verbindungen enthalten sind, mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen, indem er die Substanzen mit starker Chlorwasserstoffsäure kochte, das freigemachte Chlor in Jodkaliumlösung auffing und das abgeschiedene Jod sodann mit Natriumthiosulfat titrierte; aus der gefundenen Jodmenge, die der Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 entsprach, liefs sich dann die vorhandene Menge Vanadinpentoxyd berechnen.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Lieb. Ann.* 96, 265.

[3] Titriermethode, 5. Aufl., S. 314.

[4] *Ann. Phys.* 120, 17.

[5] *Proc. Am. Acad.* 10, 250.

Milch[1] konnte die Angaben von Gibbs nicht bestätigen; er erhielt bei vier Versuchen, bei denen er mit ca. 0.2, 0.5 und 1.0 g Vanadinpentoxyd arbeitete, je nach der Substanzmenge variierende Quantitäten von Chlor, die aber nie mehr als $^1/_4$ der theoretischen Menge betrugen. Hieraus schlofs er, dafs der Grad der Reduktion nicht konstant wäre und umsomehr anstiege, je kleiner die vorhandene Menge Pentoxyd ist. Milch folgerte weiterhin, dafs man zwar beim Arbeiten mit annähernd gleichen Materialmengen übereinstimmende Resultate erhalten könne, dafs aber die besprochene Reaktion nicht als Grundlage für die Berechnung des vorhandenen Vanadinpentoxyds dienen dürfe.

Rosenheim[2] prüfte gleichfalls das besprochene Verfahren und zwar arbeitete er mit reinen Vanadaten und reinem Vanadinpentoxyd. Es wurde konzentrierte Chlorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 benutzt; der Destillationskolben wurde vor dem Einfüllen der Materialien sorgfältig getrocknet, weil selbst bei geringer Verdünnung der Säure die entwickelte Chlormenge merklich herabgesetzt wurde. Bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Vanadinsäure waren drei Stadien zu beobachten: zuerst löste sich die Vanadinsäure mit tiefbrauner Farbe ohne merkliche Entwickelung von Chlor; beim Erhitzen trat plötzlich Chlorentwickelung ein und die Farbe der Lösung wurde tiefgrün; hierauf wurde die Chlorentwickelung schwächer und die Lösung nahm — unter Abgabe geringer Chlormengen — beim starken Kochen eine rein blaue Farbe an. Beim weiteren Erhitzen trat keine Änderung mehr ein. Es wurde empfohlen, die Temperatur langsam zu steigern, um ein Überkochen der Säure in die Vorlage zu verhindern, und ferner sollte die Vorlage gekühlt werden, so dafs sich beim längeren Erhitzen durch den Dampfstrom kein Jod verflüchtigen konnte. Bei den Versuchen mit Ammonvanadat, bei denen das Erhitzen nach der ersten stürmischen Chlorentwickelung unterbrochen wurde, war in der Vorlage nach Rosenheim's Zahlen so viel Jod vorhanden, wie etwa 50 % der gesamten Vanadinsäure entsprach. Bei drei länger fortgesetzten Versuchen ergaben sich noch 6 % mehr; bei drei Versuchen, die allem Anscheine nach bis zu Ende geführt waren — es wurde bis zum Auftreten der blauen Farbe erhitzt —, wurden 61.77, 63.71 und 61.89 % der thatsächlich angewendeten Vanadin-

[1] Inaugur.-Dissert., Berlin 1887, S. 10.

[2] Inaugur.-Dissert., Berlin 1888; *Lieb. Ann.* **251**, 197.

säure gefunden und beim weiteren Erhitzen mit einer anderen Vorlage, bis fast alle Salzsäure überdestilliert war, ging die Reaktion nicht weiter. Versuche mit Kaliumvanadat und mit Vanadinpentoxyd gaben ähnliche Resultate. ROSENHEIM zieht den Schlufs, dafs eine titrimetrische Methode, basiert auf die theoretische Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 durch Salzsäure, zu falschen Resultaten führen mufs; er nimmt an, dafs seine Versuchsergebnisse für die Bildung eines Oxyds der Zusammensetzung $(V_2O_4)_2V_2O_5$ sprechen. Weil nun die beobachteten Reduktionen in quantitativer Beziehung nicht mit der Entstehung dieses Körpers im Einklang sind — seine Bildung würde verlangen, dafs 66 % des bei der Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 freiwerdenden Jods entstehen — so schliefst ROSENHEIM, dafs die ganze Methode für quantitative Bestimmungen unbrauchbar ist. Eine Prüfung der ROSENHEIM'schen Tabellen jedoch zeigt, dafs die Standwerte der Lösungen von Thiosulfat und Jod miteinander verwechselt worden sind, entweder bei der Drucklegung oder bei der Berechnung der Resultate. Im letzteren Falle würden die Versuchsergebnisse ungefähr 15 % höher ausfallen als ROSENHEIM's Zahlen, sie würden jedoch noch immer 20 % hinter den theoretischen Werten für die Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 zurückbleiben.

Unter HOLVERSCHEIT's[1] Händen gab das besprochene Verfahren sehr unregelmäfsige und wenig zufriedenstellende Resultate. Für diese Versuche wurde Ammoniumvanadat und der Rückstand, der bei der Behandlung dieses Salzes mit Kaliumhydroxyd nach dem Verdampfen bleibt, verwendet; diese Körper wurden mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure im BUNSEN'schen Destillationsapparat gekocht. Die zuerst gelbe Lösung wurde beim längeren Sieden grün. In einigen Fällen wurde das Kochen 15 Minuten lang fortgesetzt. Beim Arbeiten mit 0.0585 und 0.1171 g V_2O_5 erhielt HOLVERSCHEIT 28—39 % oder im Mittel ungefähr ein Drittel des bei der theoretisch verlaufenden Reduktion frei werdenden Jods. Da nun ROSENHEIM beim Arbeiten mit ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure einen doppelt so hohen Wert erhielt, so kommt HOLVERSCHEIT zu der Ansicht, dafs es kaum verständlich ist, dafs GIBBS beim Kochen von Vanadinsäure mit Salzsäure und Bestimmen des freigemachten Chlors auch nur annähernd richtige Resultate erhalten hat.

Die grüne Farbe der bei den HOLVERSCHEIT'schen Versuchen zurückbleibenden Lösungen zeigt natürlich eine unvollständige Re-

[1] Inaugur.-Dissert., Berlin 1890.

duktion an, die aus der Anwendung einer — wie angedeutet wird — nicht hinreichend konzentrierten Chlorwasserstoffsäure resultiert. ROSENHEIM jedoch erhielt blaue Lösungen, die für die Oxydationsstufe V_2O_4 charakteristisch sind. Woher der bedeutende Chlorverlust bei den ROSENHEIM'schen Versuchen stammte, ist nicht erklärlich, wenn nicht die Vermutung zutrifft, daſs bei der plötzlichen Chlorentwickelung bei Beginn der Reaktion im Apparate Verluste entstehen. Unsere Versuche zeigen überdies, daſs die Chlorentwickelung beginnt, sobald Vanadinsäure und Chlorwasserstoffsäure



mit einander in Berührung kommen. Wir haben deswegen bei unserer Untersuchung dieses Verfahrens einen Apparat benutzt (vgl. die nebenstehende Figur), bei dem keine Chlorentwickelung stattfinden kann, bevor der ganze Apparat zusammengesetzt und für den Versuch bereit ist. Als Destillationsgefäſs benutzten wir eine Voitflasche, deren Einlaſsrohr mit einem angeschmolzenen Trichter versehen war, während an den Auslaſs eine DRECHSEL'sche Waschflasche angeschmolzen war, die ihrerseits mit den WILL-VARRENTRAPP'schen Kugeln in Verbindung stand. Die als Vorlage benutzte DRECHSEL'sche Waschflasche nebst Kugeln wurde mit Wasser und 3 g Kaliumjodid beschickt, das Vanadat wurde in die trockene Flasche hineingebracht und der Apparat sodann zusammengesetzt. Der Tropftrichter wurde mit Salzsäure beschickt, die in den Kolben hineingelassen wurde, wenn alles in Ordnung war. Der Trichter stand mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung, so daſs ein Kohlensäurestrom durch den Apparat getrieben werden konnte, der die Gefahr des Zurücksteigens beseitigte. Bei einigen Versuchen war auch mit dem Trichter ein T-Rohr verbunden, durch welches Chlorwasserstoffgas oder Kohlensäure oder beide Gase in den Apparat geleitet werden konnten. Bei den weiterhin beschriebenen Versuchen be-

nutzten wir entweder käufliches, reines Ammoniumvanadat, oder ein durch Fällung mit Alkohol gereinigtes Produkt oder endlich ein Präparat, das aus dem Oxychlorid bereitet war; das letztere wurde durch Behandeln von erhitztem Pentoxyd mit Chloroform gewonnen. In jedem Falle wurde der Vanadingehalt durch Verglühen bestimmt und nach dem HOLVERSCHEIT'schen Bromidverfahren[1] kontrolliert.

In Tabelle I A sind die Resultate zusammengestellt, die bei Anwendung der gewöhnlichen reinen Salzsäure des Laboratoriums vom spezifischen Gewicht 1.17 erhalten wurden; unter B derselben Tabelle sind die Ergebnisse verzeichnet, die wir mit einer Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.20 erhielten; die letztere war hergestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die durch Eis gekühlte gewöhnliche Säure.

Bei diesen Versuchen, bei denen dafür gesorgt war, dafs alles freigemachte Chlor auch aufgefangen wurde, fanden wir im Mittel bei Anwendung der Säure 1.17 92.62 °/₀ des theoretisch zu erwartenden Chlorwertes, und mit der Säure vom spezifischen Gewicht 1.20 ergaben sich 94.46 °/₀. Der Fehler dieser Bestimmungen ist ziemlich beträchtlich, wenn grofse Mengen Vanadinsäure zu bestimmen sind; es ist jedoch klar, dafs eine Korrektion von etwa 6—8 °/₀ bei den kleinen Mengen von Vanadinpentoxyd, die in den komplexen Salzen, auf welche GIBBS die Methode anwendete, vorhanden sind, die Bedeutung der Analysen nicht beeinträchtigen. Prüft man die GIBBS'sche Originalarbeit, so findet man in der That, dafs die von GIBBS abgeleiteten Formeln ebensogut auf die korrigierten wie auf die ursprünglichen Zahlen passen. Es scheint demnach — wenigstens soweit es sich um den speziellen Fall handelt, auf den GIBBS diese Analysenmethode anwendete —, dafs die Folgerung von MILCH, das Verfahren könnte nicht zur Berechnung der vorhandenen Vanadinsäuremengen dienen, sowie HOLVERSCHEIT's Zweifel auch an der angenäherten Richtigkeit der Resultate nicht berechtigt sind, während das von ROSENHEIM vermutete Oxyd verschwindet.

(S. Tabelle I, S. 461.)

Im Hinblick auf diese Resultate ist es von Interesse, die Wirkung kennen zu lernen, die eine abermalige Behandlung des

[1] Inaugur.-Dissert., S. 48.

NH_4VO_3 in g	HCl in ccm	V_2O_5 in g	V_2O_5 in g	in g	in %	Behandlungsweise
			A			
0.0500	20 sp. Gew. 1.17	0.0387	0.0348	0.0039	10.08	5 Minuten gekocht bis zur Blaufärbung
0.1000	40 „ 1.17	0.0765	0.0709	0.0056	7.32	
0.1000	40 „ 1.17	0.0765	0.0714	0.0051	6.67	
0.1000	40 „ 1.17	0.0765	0.0705	0.0060	7.84	
0.3000	30 „ 1.17	0.2295	0.2125	0.0170	7.41	Gekocht bis zur Blaufärbung
0.3000	25 „ 1.17	0.2295	0.2179	0.0116	5.06	
			B			
0.1000	30 „ 1.20	0.0765	0.0716	0.0049	6.41	Bis zur Blaufärbung gekocht; nach dem nochmaligen Sättigen braun
0.1000	30 „ 1.20	0.0765	0.0732	0.0033	4.31	
0.1000	30 „ 1.20	0.0765	0.0734	0.0031	4.05	
0.1000	30 „ 1.20	0.0765	0.0734	0.0031	4.05	
0.1000	25 „ 1.20	0.0765	0.0711	0.0054	7.06	
0.1000	25 „ 1.20	0.0765	0.0709	0.0056	7.32	

Tabelle II.

Angewandt NH_4VO_3 in g	Angewandt HCl in ccm	Berechnet V_2O_5 in g	Gefunden V_2O_5 in g	Fehler in g	Behandlungsweise	
0.1000	10 sp. Gew. 1.20	0.0752	—	—	zur Trockne verdampft	Rückstand braun nach Behandeln mit konz. HCl
	5[1] „ 1.20	0.0752	—	—	„ „ „	
	5[1] „ 1.20	0.0752	0.0737	0.0015	„ „ „	
0.1000	40 „ 1.20	0.0752	0.0700	0.0052	15 Minuten gekocht	
	—	0.0752	—	—	zur Trockne verdampft	Beim Behandeln mit KBr gab der Rückstand eine 0.0001 V_2O_5 äquivalente Br-Menge
	7[1] „ 1.20	0.0752	—	—[2]	„ „ „	
	7[1] „ 1.20	0.0752	—	—[2]	„ „ „	
	7[2] „ 1.20	0.0752	0.0742	0.0010[2]	„ „ „	
0.1000	40 „ 1.20	0.0752	0.0699	0.0053[1]	20 Minuten gekocht	Rückstand blau nach Behandl. mit konz. HCl; gab mit KBr eine 0.0004 V_2O_5 äquivalente Br-Menge
	Gas[3]	0.0752	0.0733	0.0029[2]	5 „ „	
	Gas[3]	0.0752	0.0751	0.0001[2]	5 „ „	

[1] Braun. [2] Blau. [3] Grün.

nach dem Kochen verbliebenen Rückstandes mit starker Säure hat. Es existieren offenbar zwei Methoden, um diese abermalige Behandlung mit starker Säure zu bewirken: entweder kann man die nach dem Kochen verbliebene schwache Säure völlig verdampfen und durch konzentrierte Säure ersetzen oder man kann den Rückstand abkühlen und mit Chlorwasserstoffgas sättigen. Tabelle II enthält die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate.

Diese Versuche zeigen sehr deutlich, dafs durch eine mehrfache Behandlung mit der stärksten Salzsäure in der oben beschriebenen Weise der Rückstand schliefslich so weit reduziert wird, dafs er

Tabelle III.

Angewandt NH_4VO_3 in g	Angewandt HCl in ccm	Berechnet V_2O_5 in g	Gefunden V_2O_5 aus dem Chlor im Destillat in g	Fehler in g	Gefunden V_2O_5 bei d. Titration d. Rückstandes mit $KMnO_4$ in g	Fehler in g
0.1000	25 sp. Gew. 1.20	0.0765	—	—	0.0740[1]	−0.0025
0.1000	25 „ 1.20	0.0765	—	—	0.0736[1]	−0.0029
0.1000	25 „ 1.20	0.0765	—	—	0.0744[1]	−0.0021
0.1000	30 „ 1.20	0.0765	0.0711	0.0054	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.0734	0.0031	0.0758[2]	−0.0007
0.1000	25 „ 1.20	0.0765	0.0714	0.0051	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.0746	0.0019	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.0765	0.0000	0.0765[2]	0.0000
0.3000	25 „ 1.20	0.2295	—	—	—[1]	—
	Gas[3]	—	—	—	—[1]	—
	Gas[3]	—	—	—	0.2284[2]	−0.0011
0.3000	25 „ 1.20	0.2295	0.2259	0.0036	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.2288	0.0007	0.2302[2]	+0.0007
0.3000	25 „ 1.17	0.2295	0.2207	0.0088	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.2244	0.0051	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.2258	0.0037	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.2269	0.0026	—[1]	—
	Gas[3]	—	0.2281	0.0014	0.2293[2]	−0.0002

[1] Nach dem Kochen war der Rückstand blau.

[2] Rückstand nach dem Kochen blau; behielt diese Farbe beim Sättigen mit HCl.

[3] Der Rückstand wurde mit Eiswasser gekühlt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt.

beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas nicht braun oder grün, sondern blau erscheint. Wenn dieser Zustand erreicht ist, so erhält man auch nach dem HOLVERSCHEIT'schen Verfahren keine merkliche Reduktion mehr, für die völlige Reduktion des V_2O_5 zu V_2O_4 scheint es die beste Prüfung zu sein, wenn die Lösung nach dem Kühlen in Eiswasser beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas ihre blaue Farbe behält; es reicht jedoch als Probe nicht hin, dafs die gekochte Lösung — in der also die Säure sich verdünnt hat — blau erscheint.

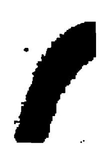
Bei den verschiedenen Manipulationen des beschriebenen Verfahrens scheint ein mechanischer Verlust an Chlor aufzutreten. Aus diesem Grunde wurde noch die direkte Titration des Rückstandes mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Manganosalz als Kontrolle mit der jodometrischen Methode kombiniert, wie die Versuche der Tabelle III zeigen.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich wieder deutlich, dafs es möglich ist, bei einer einzigen Behandlung mit konzentrierter Salzsäure die Vanadinsäure bis auf wenige Prozente zu reduzieren, und dafs man den Betrag der Reduktion durch Titration des Rückstandes mit Kaliumpermanganat bestimmen kann. Daraus folgt dann, dafs GIBBS' Anwendung der Reduktions- und Titrationsmethode für die Bestimmung der geringen Mengen Vanadinpentoxyd in den komplexen Salzen auch ihre Berechtigung hatte.

Aus den Versuchen geht auch hervor, dafs bei hinreichend langer Einwirkung der Salzsäure ziemlich beträchtliche Mengen von Vanadinsaure vollständig zu Tetroxyd reduziert werden können; ferner zeigt sich, dafs die Reduktionsmethode besonders in den Fällen von Vorteil ist, wo das Tetroxyd mit Permanganat titriert werden soll, da in diesen Fällen die Anwendung der HOLVERSCHEIT'schen schönen Reduktionsmethode mit Bromwasserstoffsäure ausgeschlossen ist.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1902.



Apparat zur Darstellung von reinem Wasserstoff.

Von

M. Vèzes und J. Labatut.[1]

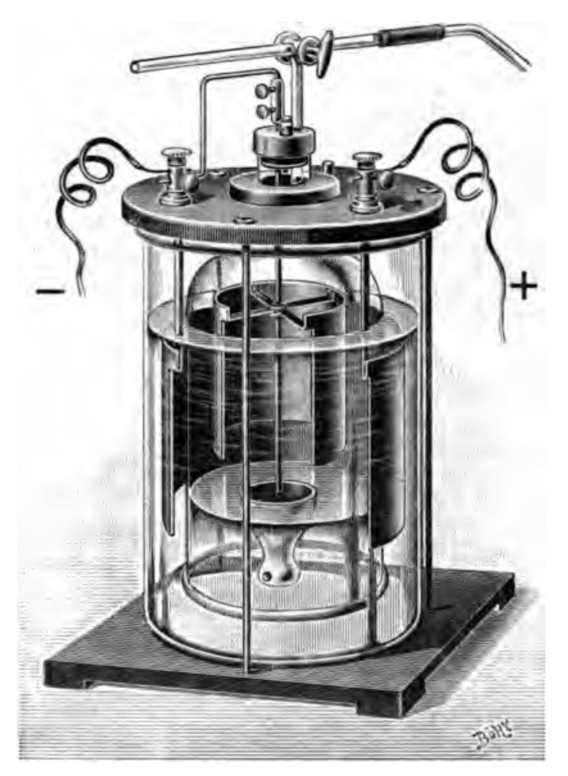
Mit 1 Figur im Text.

I. Die Darstellung des reinen Wasserstoffs erfolgt in den Laboratorien gewöhnlich in dem kontinuierlich wirkenden Apparat von Sainte-Claire Deville, welcher mit einer grofsen Reihe von Reinigungsflaschen und -Röhren versehen ist. Dumas hat gezeigt, dafs diese Waschvorrichtungen notwendig sind, teils um die aus den Verunreinigungen des Zinks gebildeten Wasserstoffverbindungen der Metalloide zu zerstören, teils um den Luftsauerstoff zurückzuhalten, der stets, selbst nach mehrstündigem Arbeiten des Apparates, in dem so dargestellten Gase vorhanden ist. Die Kompliziertheit der gesamten Apparatenanordnung, durch die die Chancen für den Wiedereintritt von Luft stark erhöht werden, die schnelle Erschöpfung der zur Füllung verwendeten Salzsäure, welche ziemlich häufig zu erneuern ist, endlich die Unregelmäfsigkeit des Druckes im Innern der Deville'schen Flaschen, verursacht durch die Niveauänderungen der Flüssigkeit; alle diese Umstände machen die Benutzung des theoretisch so einfachen Deville'schen Apparates sehr unbequem, wenn es sich darum handelt, während längerer Zeit unter konstantem Druck einen regelmäfsigen Strom vollkommen reinen Wasserstoffs zu erzeugen.

Alle diese Unbequemlichkeiten vermeidet man, wenn man den Wasserstoff durch Elektrolyse des Wassers darstellt, was heute in jedem Laboratorium, welches elektrischen Anschlufs besitzt, leicht geschen kann. Benutzt man als Elektrolyten eine alkalische Flüssigkeit, so kann man die Anwendung der teuren Platinelektroden umgehen,

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

und dauernd dieselbe Lösung benutzen, wenn man nur von Zeit zu Zeit das durch den Elektrolyse zersetzte Wasser ersetzt, was ohne Demontierung des Apparates geschehen kann. Der erzeugte Wasserstoff ist chemisch rein und enthält nur ein wenig Feuchtigkeit, die man durch eine einfache Trockenvorrichtung und einen Waschapparat mit Schwefelsäure entfernen kann. Wie man weiterhin sehen wird,



kann man das Gas unter konstantem Druck ausströmen lassen und zwar eine beliebige Zeit lang, solange es erforderlich ist.

Wegen dieser verschiedenen Vorzüge ist schon vielfach bei Präzisionsmessungen der elektrolytische Wasserstoff benutzt worden und besonders wird er seit etwa 15 Jahren, wie bekannt ist, zu allen Untersuchungen über die genaue Zusammensetzung des Wassers verwendet. Diese Vorteile sind derartig, daſs es zweckmäſsig erscheint, ihn auch in die Laboratoriumspraxis einzuführen. Der Apparat, den wir heute beschreiben, gestattet eine billige Darstellung des elektrolytischen Wasserstoffs.

II. Der Apparat besteht aus einem Glasgefäfs, das den Elektrolyten (30%ige Lösung von Natriumhydroxyd) enthält, in den eine Glasglocke taucht, die oben mit einem Dreiwegehahn versehen ist. Die Elektroden bestehen aus zwei Nickelblechen, von denen das eine, die Kathode, sich in der Glocke, das andere, die Anode, aufserhalb derselben befindet. Sie sind in geeigneter Weise mit einer Elektrizitätsquelle von 110 Volt verbunden; im Stromkreis befindet sich auch ein Ampèremeter und ein Rheostat. Aufserhalb der Glocke bedeckt eine dünne Ölschicht die Flüssigkeit, um die Verdunstung zu verhindern.

Um den Apparat in Betrieb zu setzen, entfernt man zuerst die Luft aus der Glocke, indem man an ein Ansatzrohr des Dreiwegehahns einen Kautschukschlauch befestigt und an diesem saugt, bis die Flüssigkeit Glocke und Hahn vollständig erfüllt. Darauf schliefst man den Hahn und läfst den elektrischen Strom durch die Zelle gehen, indem man den Widerstand so reguliert, dafs die Stromstärke etwa 10 Amp. beträgt. Der Wasserstoff entwickelt sich an der Kathode, wobei das Niveau der Flüssigkeit in der Glocke fällt; die Kathode steigt nach und nach aus der Flüssigkeit empor, und nach einer gewissen Zeit, die von der Stromstärke und dem Inhalt der Glocke abhängig ist, taucht sie überhaupt nicht mehr in die Flüssigkeit ein: der Strom ist unterbrochen. (Bei einem Strom von 10 Amp. und einer Glocke, die bis zum unteren Ende des Nickelbleches 1 Liter fafst, verlaufen bis zur Stromunterbrechung etwa 15 Minuten.)

Wenn man dann den Dreiwegehahn öffnet, so dafs die Glocke mit der Trockenröhre und den anderen Apparaten kommuniziert, so kann man das Gas ausströmen lassen unter einem Druck, der gleich ist der Differenz des Flüssigkeitsniveaus in der Glocke und im äufseren Gefäfs. Nach einigen Augenblicken kommt der Elektrolyt wieder mit der Kathode in Berührung, der elektrische Strom beginnt wieder hindurchzugehen und es entwickelt sich von neuem Wasserstoff. Wenn die entwickelte Menge gröfser ist als der Verbrauch, so wird der Elektrolyt wieder zurückgedrängt und der Strom von neuem unterbrochen u. s. w. Man sieht also, dafs das ausströmende Gas unter einem im wesentlichen konstanten Drucke steht, dessen Gröfse weiter oben definiert ist; Voraussetzung hierfür ist natürlich, dafs der eintauchende Teil der Kathode mehr Gas produziert, als durch den Hahn ausströmt.

Diese Bedingung ist nun leicht zu realisieren, wenn die erforder-

liche Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes gegeben ist, den man — etwa für eine Reduktion auf trockenem Wege — zu benutzen beabsichtigt. Im allgemeinen wird es genügen, um im Apparate einen konstanten Druck zu erhalten, mit einem viel schwächeren Strome zu arbeiten, als oben zum schnellen Füllen der Glocke bei Beginn des Arbeitens angegeben war: mit einem Strome von 3 Amp. z. B. erhält man unter konstantem Druck bis zu 20 ccm Wasserstoff in der Minute, was in den meisten Fällen ausreichend ist.

Ist der Versuch, für den man den Wasserstoff verwendet, beendigt, so schliefst man den Hahn und unterbricht den Strom: ist der Hahn und der Stopfen, der ihn trägt, gut gedichtet, so dafs sie keinen Wasserstoff durchlassen,[1] so bleibt der Apparat gebrauchsfertig, und da die Glocke bis ans untere Ende der Kathode mit Wasserstoff gefüllt ist, fallen die oben beschriebenen anfänglichen Operationen bei der Wiederbenutzung des Apparates fort.

III. In der obigen Beschreibung haben wir ohne weiteres vorausgesetzt, dafs der Strom vollständig unterbrochen wird, sobald die Kathode nicht mehr in die Flüssigkeit eintaucht. In der That bemerkt man nun, dafs rapide und merkliche Schwächung des Stromes eintritt, sobald nur noch ein kleiner Teil der Kathode mit der Flüssigkeit in Berührung ist. Sobald nur noch in einem Punkte Berührung stattfindet, tritt wegen der Erhitzung an dieser Stelle eine Lichterscheinung auf und ein Geräusch wie dasjenige, welches sich am Platindraht des Wehneltunterbrechers hören läfst. Der Strom wird dann sehr unregelmäfsig und seine Stärke beträgt im Mittel nicht mehr als einige Zehntel Ampère; infolgedessen sinkt die Wasserstoffentwickelung, so dafs in der That das ausströmende Gas unter konstantem Druck steht, der aber nicht hervorgebracht wird durch Alternieren eines Stromes von 0 auf 3 Amp., sondern durch Änderung der normalen bis zu einer sehr geringen Stromstärke, welche von einer Inkandescenzerscheinung, wie beschrieben, begleitet wird.

Die letztere kann in gewissen Fällen grofse Übelstände mit sich bringen. Wenn der Apparat schlecht konstruiert ist, so dafs Luft eindringen kann, oder wenn — wie das leider bisweilen geschieht — das Werk, welches die Elektrizität liefert, die Pole um-

[1] Man erreicht dies leicht dadurch, dafs man den Hahn gut fettet und den Kautschukstopfen stark in vertikaler Richtung zwischen zwei Metallplatten zusammenprefst.

kehrt, ohne den Konsumenten davon Nachricht zu geben, so erhält man ein explosibles Gemisch in der Glocke, in dem man nicht ohne Gefahr eine Stelle des Nickelbleches sich auf Rotglut erhitzen lassen darf. Deswegen mufs der Apparat mit einer Vorrichtung versehen sein, um das Auftreten der erwähnten Erscheinung zu verhindern.

Es genügt für diesen Zweck, dafs die Unterbrechung des Stromes nicht zwischen Metall und Flüssigkeit, sondern durch Trennung zweier Flüssigkeitsmassen von einander erfolgt. Um dies zu bewirken, trägt die Kathode aufser dem beschriebenen Nickelblech noch einen vertikalen Nickelstab, der einige Centimeter tiefer hinabreicht als das Blech. Das untere Ende desselben ist am Boden einer Art von Porzellanschälchens befestigt, dessen Öffnung von mehreren Centimetern Weite sich etwa ein Centimeter unterhalb des Nickelbleches befindet. Wenn bei dieser Anordnung der Elektrolyt fällt und das Blech nicht mehr berührt, so geht trotzdem noch ein Strom durch den Nickelstab, dessen Querschnitt so gewählt ist, dafs die Stromstärke nicht erheblich sinkt; beim weiteren Fallen des Niveaus wird der Strom im Moment unterbrochen, wo es unter die Mündung des Porzellangefäfses sinkt, da dann die Flüssigkeit im Innern desselben nicht mehr mit der Aufsenflüssigkeit kommuniziert. Die Unterbrechung des Stromes erfolgt nicht plötzlich, da der Rand des Gefäfses ziemlich lange von einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt, durch welche nur ein kleiner Bruchteil des ursprünglichen Stromes passieren kann, so dafs das Niveau langsam weiter sinkt. Ist der Hahn geschlossen, so wird infolgedessen die das Gefäfs bedeckende Flüssigkeitsschicht immer dünner und schliefslich verschwindet sie. Der Strom ist alsdann vollständig unterbrochen, ohne dafs irgend eine Luminescenzerscheinung stattgefunden hätte. Wenn dagegen der Hahn geöffnet ist und Wasserstoff entnommen wird, so stellt sich das Flüssigkeitsniveau stationär einige Millimeter unterhalb der Öffnung des Porzellangefäfses ein und zwar so, dafs der dann den Apparat passierende schwache Strom genau so viel Wasserstoff liefert, wie aus dem Hahn ausströmt. So reguliert sich der Apparat selbst und liefert Wasserstoff unter konstantem Druck, wobei nur so viel Elektrizität verbraucht wird, als zur Erzeugung des verbrauchten Wasserstoffs erforderlich ist.

Université de Bordeaux, Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1902.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. III. Die Löslichkeit der Alaune als Funktion zweier Variabeln, von JAMES LOCKE. (*Am. Chem. Journ.* **26,** 332 bis 345.)

Bei der Darstellung der Löslichkeit verschiedener Aluminium-, Chrom-, Eisen- und Vanadiumalaune als Funktion der Atomgewichte der genannten Metalle zeigten sich auffallende Gesetzmäſsigkeiten. *A. Thiel.*

Über eine neue Methode zum Arbeiten mit flüssigen Gasen in geschlossenen Röhren, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **133,** 767 bis 771.)

Als Kühlmittel wendet Verf. eine Mischung von fester Kohlensäure und Aceton an, die bei energischer Verdampfung bis -110^{0} giebt. *A. Thiel.*

Plastizität und Adhäsivität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur. Diamantschnitt, von J. PICCARD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 3635 bis 3639.)

Die Plastizität des Glases, die Verschiebbarkeit seiner kleinsten Teile, ist schon lange (aus der Erscheinung des Durchbiegens nur an den Enden unterstützt liegender Glasstäbe u. a.) bekannt. Verf. beobachtet die Wiedervereinigung getrennter Glasstücke unter schwacher Belastung. Kapillare Sprünge, welche unter einem mit dem Diamanten gezogenen Riſs sich bis zu 1 mm in die Tiefe des Glases erstreckten, heilten in 1—3 Tagen sehr weitgehend wieder aus. (Es ist dies, ebenso wie die gelegentlich zu beobachtende Erscheinung des Ineinanderwachsens ungefetteter Glasschliffe, ein Beweis für das Flieſsen des Glases bei gewöhnlicher Temperatur. — Ref.) *A. Thiel.*

Über die Mischkrystalle von Kupfersulfat und Zinksulfat, von H. W. FOOTE. (*Am. Chem. Journ.* **26,** 418—28.)

Verf. untersucht den Einflufs der Temperatur auf die Mischbarkeit von Kupfersulfat und Zinksulfat und bestätigt den VAN'T HOFF'schen Satz von der Verschiebung der Mischungsgrenzen mit der Temperatur.

A. Thiel.

Bemerkungen über die tautomeren Atomgruppen, von CONRAD LAAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 3516—21.)

Die Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink, von T. J. BAKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 630—36.)

Über die Umkehrungspunkte bei Lösungen, von ALBERT COLSON. (*Compt. rend.* **133,** 585—87.)

Die Wärmetönung der elektrolytischen Dissoziation ändert sich mit der Temperatur in dem Sinne, dafs bei fallender Temperatur die Wärmekapazität des ungespaltenen Molekel gegenüber der des Spaltungsproduktes kleiner wird, die Dissoziationswärme also abnimmt. Die Verdünnungswärme eines Elektrolyten kann daher bei Temperaturänderung sogar das Vorzeichen wechseln. Dieser „Umkehrungspunkt" ist vom Verf. für Chlornatrium bei 52° beobachtet worden. Bei Anwendung von verdünnter Natronlauge oder Salzsäure als Lösungsmittel vorschob sich der Umkehrungspunkt auf 80° bezw. 83° für Normalgehalt, auf 100.8° bezw. 100° für Doppeltnormalgehalt des Lösungsmittels. *A. Thiel.*

Reaktionsfähigkeit und Temperatur, von PAUL ROHLAND. (*Chem. Ztg.* **25,** 930—32.)

Die Reaktionsfähigkeit mancher Stoffe wird durch Temperaturerhöhung verhindert, kann aber nach Passierung eines Minimums bei weiterem Erwärmen wieder zunehmen. So ist die Fähigkeit zur Hydratation beim Gips nach dem Erhitzen auf 120° am gröfsten, wird bei 200—300° unmerklich klein und tritt wieder auf nach dem Erhitzen auf 400—500°.

A. Thiel.

Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme, von RUD. WEGSCHEIDER. (*Monatsh. f. Chem.* **22,** 849—906.)

Über die Auflösungen von Metallen, von T. ERICSON-AURÉN und WILH. PALMAER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **39,** 1—13.)

Aus der Auflösungsgeschwindigkeit bleihaltigen Zinks in Säure und der elektromotorischen Kraft der dabei entstehenden Zink-Wasserstoffkette wurde u. a. die Überspannung bei der Entladung des Wasserstoffs am verunreinigenden Blei bestimmt und in guter Übereinstimmung mit dem von CASPARI beobachteten Werte gefunden. *A. Thiel.*

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits, von KURT ARNDT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **39,** 64—90.)

Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen, von A. SCHÜKAREW. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 543—60.)

Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen, von A. HANTZSCH und AUGUST VAGT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 705—42.)

Das chemische Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd, von A. W. SSAPOSHNIKOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33,** 506—16.)

Das Reaktionsgleichgewicht wurde ermittelt durch Sättigen von Salpetersäure (0.05—3 n) mit Stickoxyd und Bestimmung der gebildeten salpetrigen Säure neben noch unveränderter Salpetersäure. *A. Thiel.*

Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel, von HERMANN SCHLUNDT. (*Journ. Phys. Chem.* **5,** 503—26.)

Die Dissoziation gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen Temperaturen, von HARRY C. JONES und JAMES M. DOUGLAS. (*Am. Chem. Journ.* **26,** 428—53.)

Der Temperaturkoëffizient der elektrolytischen Dissoziation ist verschwindend klein. Es wird also die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur veranlafst durch Erhöhung der Ionenbeweglichkeiten. *A. Thiel.*

Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte, von KARL DRUCKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 602—8.)

Untersuchung über Elektrochemie der Doppelsalze, von WL. KISTIAKOWSKY. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33,** 480—96.)

Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers in Wasser, von F. KOHLRAUSCH und F. DOLEZALEK. (*Sitzungsb. Kgl. Pr. Ak. Wiss. Berlin* **1901,** 1018—23.)

Die Untersuchungen wurden mit äufserst sorgfältig gereinigten Substanzen unter Ausschlufs des durch die Atmung entstehenden Kohlendioxyds und chemisch wirksamer Lichtstrahlen angestellt. Bei der besonders schwierigen Bestimmung am Jodsilber ergab sich, dafs eine Temperaturdifferenz von 0.1^0 mehr Einflufs auf das Leitvermögen hat, als die gesamte im Wasser gelöste Jodsilbermenge. Die früher nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelten Werte erwiesen sich als zu hoch; die neuen Werte stimmen mit den auf elektromotorischem Wege von GOODWIN, SPECKETER und dem Referenten gefundenen befriedigend überein. Die Löslichkeit des Bromsilbers wurde zu $5.7 \cdot 10^{-7}\, n$, die des Jodsilbers zu $1.5 \cdot 10^{-8}\, n$ gefunden. *A. Thiel.*

Die Untersuchungen von komplexen Verbindungen, von G. BODLÄNDER. (Sonderabdruck aus der Festschrift zur Feier des siebzigsten Geburtstages von RICHARD DEDEKIND, S. 153—182. Braunschweig, VIEWEG und SOHN.)

Zur Untersuchung der Konstitution komplexer Salze in Lösung wurden Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten benutzt, die einmal verschiedene Konzentrationen komplex gelösten Metallsalzes bei gleicher Konzentration der lösenden Substanz enthielten, zum andern Mal bei gleicher Konzentration des Komplexes verschiedene Konzentrationen des lösenden Stoffes. Aus den gefundenen elektromotorischen Kräften läfst sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Reaktionsordnung des Zerfalles des komplexen Ions in Einzelion und Neutralteil berechnen und damit die Formel des komplexen Ions. Es wurde so gefunden, dafs die Formel des komplexen Silberammoniakions $Ag(NH_3)_2$ ist, analog des Kupferoxydulammoniakions $Cu(NH_3)_2$. Beim Lösen von Kupferchlorür in Chloridlösungen lassen sich je nach der Konzentration der Chlorionen Ionen von der Zusammensetzung $CuCl_2$ und $CuCl_3$ nachweisen. *A. Thiel.*

Zur Frage der sekundären Reaktionen in der Gaskette von Grove, von E. Biron. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33**, 474—80.)

Die Beobachtung, dafs mit Sauerstoff beladenes Platinschwarz sich in Salzsäure löst, erklärt die abnormen Werte der Sauerstoffplatinelektrode in Salzsäure. *A. Thiel.*

Über das Reduktionspotential der Aldehyde, von E. Baur. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3732—35.)

Über spektrometrische Verwendung von Helium, von Arman Tschermak. (*Pflügers Arch.* **88**, 95—97.)

Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen, von S. B. Christy. (*Elektroch. Zeitschr.* **8**, 181—86.)

Über kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen, von Alfred Coehn. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 609—29.)

Die kathodische Zersetzungsspannung von Metallsalzen wird erniedrigt durch Anwendung einer Kathode aus einem Metall, das mit dem abgeschiedenen eine Legierung giebt. Dieses Verhalten kann als Kriterium für die Legierbarkeit von Metallen benutzt werden. *A. Thiel.*

Der Einflufs elektrischer Wellen auf chemische Umsetzung, von Felix Lengfeld und James H. Ransom. (*Journ. Phys. Chem.* **5**, 502.)

Über einige von den Radiumstrahlen ausgeübte chemische Wirkungen, von Henri Becquerel. (*Compt. rend.* **133**, 709—12.)

Katalytische Reaktionen. II. Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure, von Otto Ruff. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3509—15.)

Anorganische Chemie.

Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung, von HARRY THORNTON CALVERT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 513—42.)

Die Entstehung von Salzen des Wasserstoffperoxyds wird bewiesen durch Verteilungsversuche zwischen Amylalkohol und Wasser und Amylalkohol und Alkalilösung, ferner durch Verminderung der katalytischen Wirkung der Basen durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd, durch die Verringerung der Leitfähigkeit alkalischer Lösungen durch Wasserstoffperoxyd, sowie durch Überführungsversuche an solchen Lösungen. Die Beweglichkeit des Anions wurde zu 48.5 bestimmt. Daraus, dafs 1 Mol Alkali mit $1^1/_2$ Molen Wasserstoffperoxyd reagiert, leitet der Verf. Verbindungen der Formel NaO_3 oder Na_2O_4 ab; aus Gefrierpunktsversuchen wird auf eine Verbindung der ersteren Art geschlossen. *A. Thiel.*

Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **133**, 555 bis 569.)

Aus der Neutralisationswärme von mit Wasserstoffperoxyd behandeltem Silberoxyd beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Milchsäure schliefst Verf. auf die Existenz höherer Silberoxyde entgegen der Ansicht BAEYER's. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung, von ADOLF BAEYER und VICTOR VILLIGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2769—74.)

Allgemeine Betrachtungen über Haloïddoppelsalze, von H. L. WELLS. (*Am. Chem. Journ.* **26**, 389—408.)

Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln, von V. v. CORDIER. (*Monatsh. f. Chem.* **22**, 707 bis 716.)

Die Gewichtszunahme von Silber, das längere Zeit mit Bromdampf behandelt wurde, war bei Belichtung kleiner, als bei Ausschlufs des Lichtes.

Beim Chlorsilber war früher umgekehrt beobachtet worden, dafs Belichtung die Reaktionsgeschwindigkeit steigerte. *A. Thiel.*

Über den Einflufs der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats auf die Halogenide, von HUGO DITZ und B. H. MARGOSCHES. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14**, 1082—91.)

Bemerkungen über Trijodide, von YUKICHI OSAKA. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 743—49.)

Aus Gefrierpunktsbeobachtungen folgt, dafs die elektrolytische Dissoziation der Trijodide kleiner ist, als die der Jodide. *A. Thiel.*

Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen, von KARL GARZAROLLI-THURNLACKH. (*Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Math.-naturw. Kl.* **110**, IIb, 787—807.)

Verf. hat unter Reaktionsprodukten von Ozon mit konz. Jodkaliumlösung aufser Jod und Kaliumhydroxyd noch Hypojodit, Jodat und Perjodat festgestellt.

Die bei der genannten Reaktion gelegentlich auftretenden Nebel spricht er als ein Jodoxyd an. Wasserstoffperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. *A. Thiel.*

Über die Bildung des Ozons, von A. CHASSY. (*Compt. rend.* **133,** 789—91.)

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. (Zweite Mitteilung), von ADOLF BAEYER und VICTOR VILLIGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 3612—18.)

Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid, von G. ODDO. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 897—903.)

Über die Bildung der Dithionsäure, von JULIUS MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 3606—10.)

Über den Isomorphismus von Selenaten und Telluraten, von JAMES F. NORRIS und WILLIAM A. KINGMAN. (*Am. Chem. Journ.* **26,** 318 bis 324.)

Da die Seleniate und Tellurate von Rubidium und Cäsium, wie die Verf. fanden, mit verschiedenem Krystallwassergehalt krystallisieren, so nimmt das Fehlschlagen ihrer Versuche, isomorphe Mischkrystalle zu erhalten, nicht wunder. Versuche, ob nicht vielleicht begrenzte Isodimorphie vorhanden ist, scheinen nicht angestellt worden zu sein.

A. Thiel.

Das reine Tellur und sein Atomgewicht, von PAUL KÖTHNER. (*Lieb. Ann.* **319,** 1—58.)

Sorgfältig gereinigtes und spektroskopisch auf Reinheit untersuchtes Tellur zeigte das Atomgewicht 127.63 und 127.7 mit einer Unsicherheit von 0.1. *A. Thiel.*

Assimilation des freien Stickstoffs durch Bodenbakterien, von JULIUS KÜHN. (*Fühlings Landw. Ztg.* **1901,** 2; *Bied. Centrbl. Agrik. Chem.* **30,** 660—63.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen, von GEORGE THOMAS BEILBY und GEORGE GERALD HENDERSON. (*Journ. Chem. Soc. London* **79,** 1245—56.)

Es tritt Auflockerung der Metalle oder Bildung von Nitriden ein.

A. Thiel.

Argon und seine Begleiter, von William Ramsay und Morris W. Travers. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 641—89.)

Apparate und Methoden zur Darstellung der inaktiven Gase, Untersuchungen ihrer physikalischen Konstanten und Versuch einer Einreihung in das periodische System. *A. Thiel.*

Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds, Teil II, von Charles Hutchens Burgess und David Leonhard Chapman. (*Journ. Chem. Soc. London* **79,** 1235—45.)

Über die Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf Schwefelarsen, von L. Vanino und C. Griebel. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **40,** 223 bis 232.)

Zur Reindarstellung des Antimonwasserstoffs, von K. Olszewski. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 3592—93.)

Die direkte Umwandlung von Kohle in Diamant. Die Umkehrung des Pepys'schen Versuches, von Albert Ludwig. (*Chem. Ztg.* **25,** 979—80.)

Bei sehr hohem Erhitzen mit Hilfe des elektrischen Stromes zusammen mit einer Eisenspirale in Wasserstoff von hohem Drucke wird Kohle zum Nichtleiter der Elektrizität. Nach dem Erhalten lassen sich kleine Diamantkryställchen isolieren. Ferner wurde Kohle im Lichtbogen unter starkem Wasserstoffdruck geschmolzen. Die resultierende Flüssigkeit war nichtleitend und gab beim Erkalten schwarze Körner von Diamant. *A. Thiel.*

Erzeugung von Äthylen aus anorganischen Quellen, von Samuel Auchmuty Tucker u. Herbert R. Moody. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **20,** 971—72.)

Äthylen wurde erhalten durch gemeinsame Einwirkung von Baryumkarbid und -silicid auf Wasser, während die genannten Stoffe einzeln Acetylen und Wasserstoff liefern. *A. Thiel.*

Zur Konstitution der Hochofenschlacken, von L. Blum. (*Stahl und Eisen* **1901,** Nr. 19, S. 6.)

Über die Existenz eines neuen mit Thorium vergesellschafteten Elementes, von Charles Baskerville. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **23,** 761—74.)

Elektrolyse von Chlorammonium in Lösung von flüssigem Ammoniak, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **133,** 713—14.)

Bei -60 bis -80^0 wird Chlorammonium unter Abscheidung von Chlor und Wasserstoff zerlegt. Das Chlor wirkt auf Ammoniak nicht ein. *A. Thiel.*

Zersetzung von Calciumammonium und Lithiumammonium durch Chlorammonium, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **133,** 715—17.)



